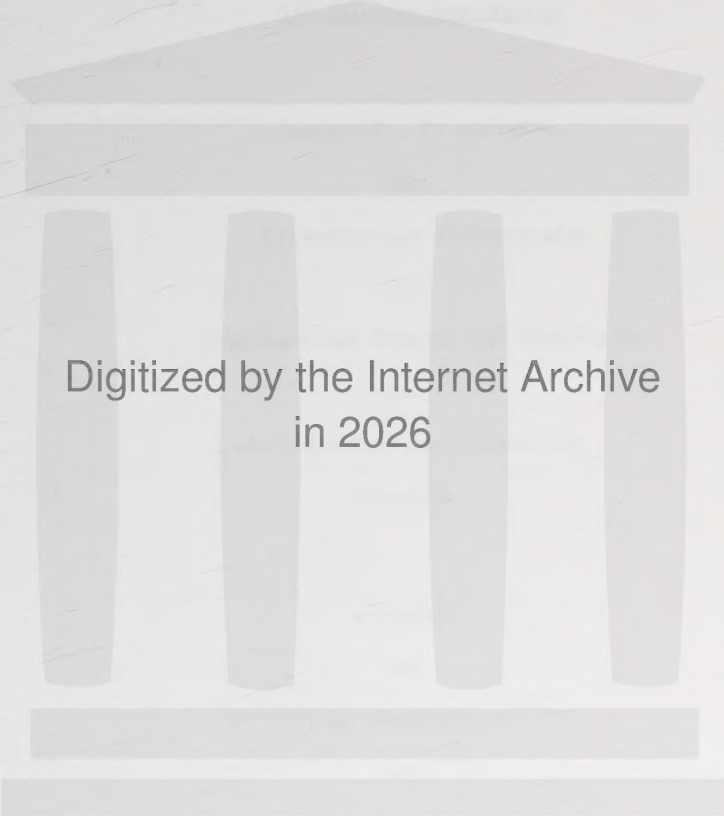


**1.2.3-Triazole und 1.2.3-Triazine,
Vorstufen auf dem Weg zu
1H-Azirinen und Azeten**

Karl Schönafinger

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1.2.3-Triazole und 1.2.3-Triazine,

Vorstufen auf dem Weg zu

1H-Azirinen und Azeten

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Karl Schönafinger

aus

Jenesien bei Bozen

1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. Gernot Boche

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1977



Meiner Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1973 bis Dezember 1976 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper, gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die vielen nützlichen Diskussionen und für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Für tatkräftige Mithilfe bei der Anfertigung der Formelbilder danke ich Herrn Richard Graf.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B. Allgemeiner Teil.....	7
1. Versuche zur Stabilisierung von 1H-Azirinen	7
1.1. Allgemeines.....	7
1.1.1. Bisherige Syntheseveruche.....	7
1.1.2. HMO-Rechnungen zum 1H-Azirin-Problem.....	10
1.2. Umsetzungen von Inaminen mit Aziden.....	11
1.3. Stickstoffeliminierung aus den Diazoverbindungen...	14
1.4. Umsetzungen von elektronenarmen Acetylenen mit Aziden.....	17
1.5. Photolyse der 1.2.3-Triazole	20
2. Herstellung von Cyclopropenyliumsalsen.....	24
2.1. Allgemeines.....	24
2.2. Herstellung von Cyclopropenyliumsalsen aus Cyclopropenonen.....	25
2.3. Herstellung von Cyclopropenyliumsalsen aus Tetrachlorcyclopropen	26
2.4. Herstellung von Cyclopropenyliumsalsen aus Chlor- bis-(dialkylamino)-cyclopropenylum-perchloraten ...	28
3. Herstellung von 1.2.3-Triazinen.....	32
3.1. Allgemeines.....	32
3.2. Herstellung der Cyclopropenylumazide.....	33
3.3. Thermische Umlagerung der Cyclopropenylumazide zu 1.2.3-Triazinen.....	38
3.4. Mechanismus der Bildung der 1.2.3-Triazine aus Cyclopropenylumaziden.....	45
3.5. Herstellung von Trihalogen-1.2.3-triazinen.....	49

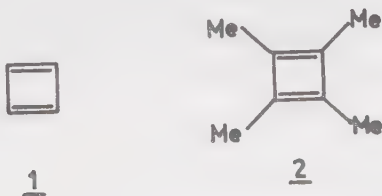
	Seite
3.6. Weitere Syntheseveruche mit Trimethylsilylazid und Cyclopropenen.....	53
3.7. Reaktionen der Trihalogen-1.2.3-triazine mit Nukleophilen	54
3.8. Versuche zur Reduktion der Trihalogen-1.2.3-tria- zine.....	59
4. Reaktionen der 1.2.3-Triazine.....	59
4.1. Allgemeines.....	59
4.2. Umsetzungen mit Elektrophilen.....	62
4.2.1. Protonierungsversuche.....	62
4.2.2. Umsetzungen mit Methyljodid.....	67
4.2.3. Reaktionen mit Chlor-bis-(dialkylamino)-cycloprope- nylium-perchloraten	70
4.2.4. Reaktionen mit Chlorameisensäuremethylester und mit Pikrylchlorid.....	72
4.2.5. Cycloadditionen.....	74
4.3. Photolyseversuche.....	75
C. Experimenteller Teil	77
D. Zusammenfassung	111
E. Literaturübersicht.....	113

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Monocyclische konjugierte Polyolefine mit $(4n)\pi$ -Elektronen sind nach der Hückel-Regel ¹⁾ nicht stabilisiert und werden als antiaromatisch ²⁾ bezeichnet. Den einfachsten Vertreter ungeladener antiaromatischer Systeme stellt das Cyclobutadien dar. Seine Synthese war für viele Chemiker seit den ersten Versuchen Kekule's im Jahre 1872 ³⁾ eine attraktive Aufgabe. Alle Versuche zeigten, daß einfache Cyclobutadiene extrem reaktiv sind. Erst die letzten Jahrzehnte brachten Erfolge im Hinblick auf eine Stabilisierung des Cyclobutadiensystems. Folgende Möglichkeiten wurden gefunden:

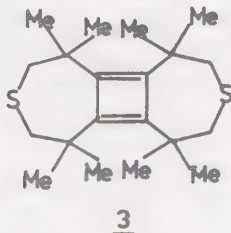
- a) Stabilisierung durch Herstellung bei tiefen Temperaturen in der Matrix.

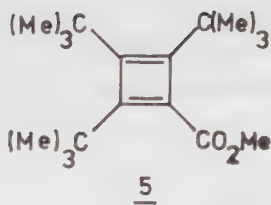
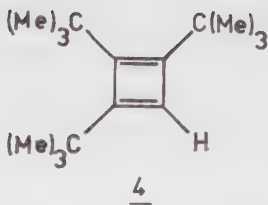
Das unsubstituierte Cyclobutadien 1 wurde auf diese Weise zugänglich, ebenso das Tetramethylderivat 2 ^{4-7) 8)}.



- b) Stabilisierung durch sperrige Substituenten.

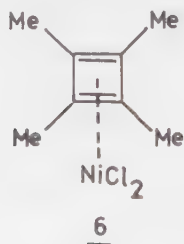
Die Cyclobutadiene 3 ⁹⁾ (Schmp. 240°C), 4 ¹⁰⁾ (bei 0°C stabil) und 5 ¹¹⁾ (Schmp. 70°C) demonstrieren in eindrucksvoller Weise diese Möglichkeit.





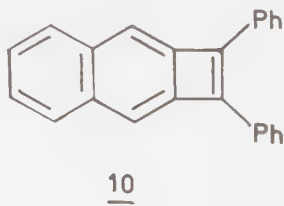
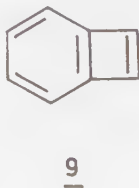
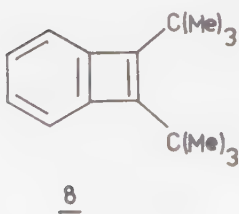
c) Stabilisierung durch Komplexbildung.

Von den zahlreichen Beispielen hierfür seien nur der von Criegee¹ und Schröder¹²⁾ isolierte Nickelkomplex 6 sowie der Eisenkomplex 7¹³⁾ erwähnt.



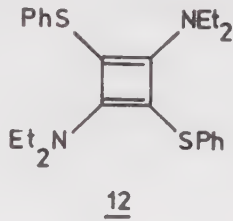
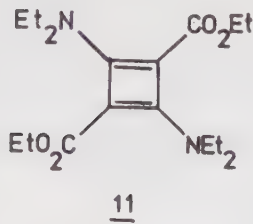
d) Stabilisierung durch Anellierung.

Die Stabilität des schon seit langem bekannten Biphenylens¹⁴⁾ spricht für sich; weitere Beispiele sind das jüngst veröffentlichte Cyclobutadien 8¹⁵⁾ und die Verbindungen 9¹⁶⁾ und 10¹⁷⁾.

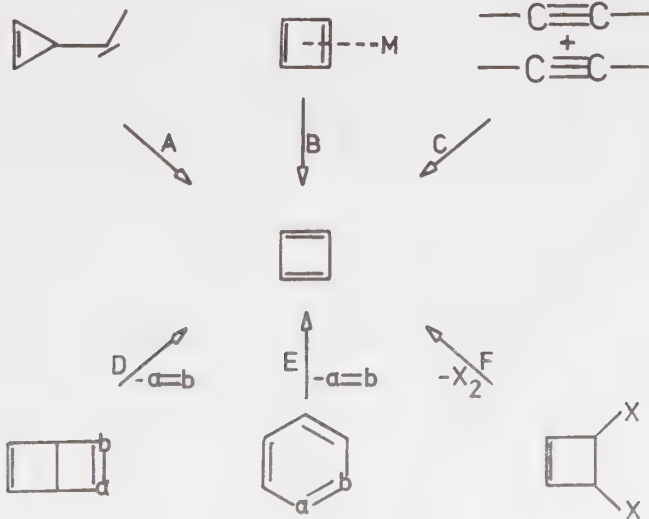


e) Stabilisierung durch Donor-Akzeptor-Substituenten.

Das erste, bei Raumtemperatur stabile, von Gompper und Seybold hergestellte Cyclobutadien 11 ¹⁸⁾, die Arbeiten von Neuenschwander und Niederhauser ^{19) 20)} sowie die Verbindung 12 ²¹⁾ zeigen Möglichkeiten dieser Stabilisierung auf.



Ebenso vielfältig wie die Stabilisierungsmöglichkeiten sind die synthetischen Wege zu den Cyclobutadienen. Das folgende Schema möge dies veranschaulichen.



Heteroanaloga des Cyclobutadiens sind das Azet 13 und die beiden Diazete 14 und 15.



13

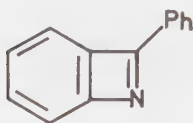


14

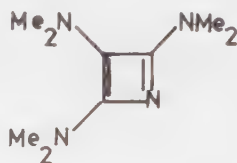


15

Zu Azetderivaten führten bis heute nur die im Schema angegebenen Wege D und E. Hergestellt wurden die Verbindungen 16 ²²⁾ und 17 ²³⁾. Sie zeigen erneut die stabilisierende Wirkung der Anellierung eines Benzolringes und des Donor-Akzeptor-Effekts.



16



17

Die Einführung eines Stickstoffatoms in den Ring des Cyclobutadiens sollte zu einer ähnlichen Aufhebung der Entartung der obersten besetzten Molekülorbitale führen wie die Substitution mit einer Akzeptorfunktion ²⁴⁾. Ein im Sinne des Donor-Akzeptor-Gedankens ideal substituiertes Azet sollte also im Gegensatz zur Verbindung 17 ²³⁾ in 3-Position eine Akzeptorfunktion anstelle der Dimethylaminogruppe tragen ²⁵⁾ ²⁶⁾. Das folgende HMO-Diagramm möge die Verhältnisse bei verschiedenen Cyclobutadienen schematisch beleuchten.

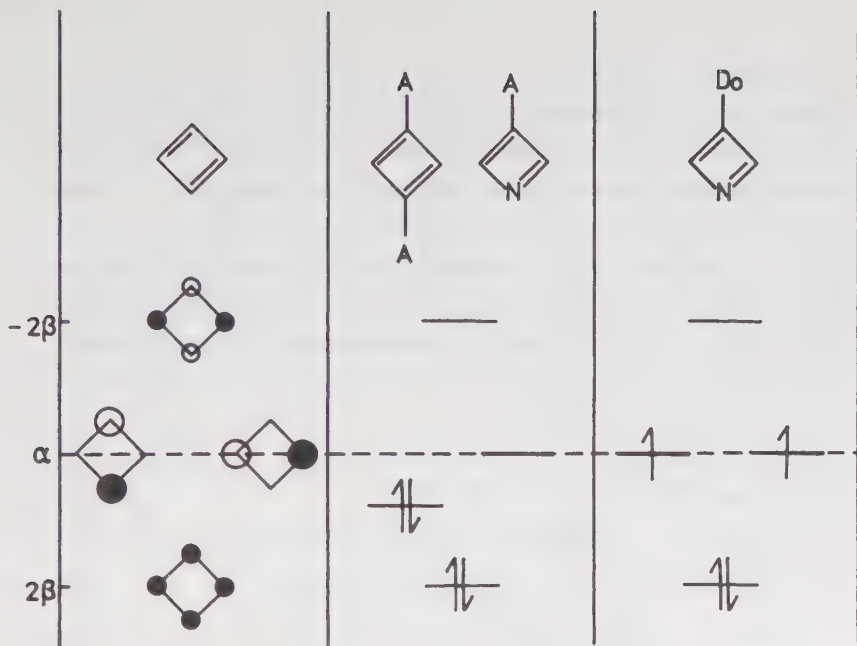


Abb. 1 HMO-Diagramme verschiedener Cyclobutadiene

Ersatz einer CC-Doppelbindung im Cyclobutadien durch ein Stickstoffatom führt zum ebenfalls antiaromatischen 1H-Azirin. Vereinfacht möge das folgende HMO-Diagramm des mit dem 1H-Azirin isoelektronischen Cyclopropenylanions die energetischen Verhältnisse in diesem System widerspiegeln.



Abb. 2 HMO-Diagramm des Cyclopropenylanions

Im Gegensatz zum Cyclobutadien befinden sich in diesem System 2 Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen. Außerdem kann man leicht erkennen, daß hier eine Aufhebung der Entartung der obersten besetzten Molekülorbitale durch Einführung von Donor- und Akzeptor-substituenten nicht mehr so wirkungsvoll zu bewerkstelligen ist wie beim Cyclobutadien. Das 1H-Azirin-System hat jedoch die Möglichkeit, das Elektronenpaar am Stickstoffatom in einem sp^3 -Orbital zu lokalisieren. Dadurch wird die antiaromatische Wechselwirkung wesentlich verringert, wie Berechnungen von Dewar und Ramsden²⁷⁾ zeigen.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin,

- a) die Stabilisierungsmöglichkeiten durch Donor- und Akzeptor-substituenten beim 1H-Azirin zu untersuchen,
- b) Synthesewege für 1.2.3-Triazine zu erkunden, die die Herstellung geeignet substituierter Azete ermöglichen und
- c) das Reaktionsverhalten der wenig untersuchten 1.2.3-Triazine zu erforschen.

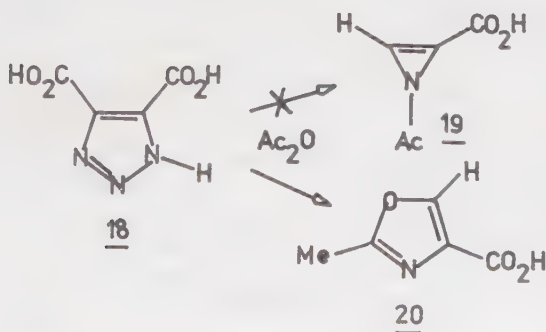
B. ALLGEMEINER TEIL

1. Versuche zur Stabilisierung von 1H-Azirinen

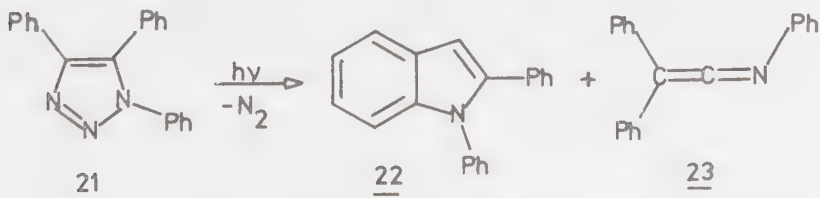
1.1. Allgemeines

1.1.1. Bisherige Syntheseveruche

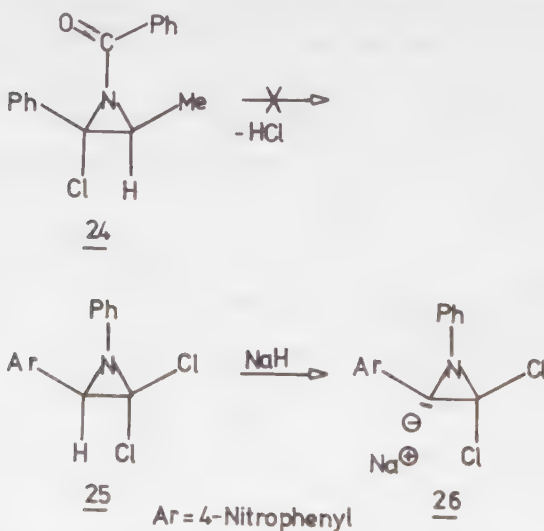
Während die 2H-Azirine seit den Arbeiten von Neber und Burgard ²⁸⁾ und vor allem seit denen von Smolinsky ²⁹⁾ (2H-Azirine aus Vinylaziden) fester Bestandteil der präparativen organischen Chemie sind, ist es bis heute nicht gelungen, ein 1H-Azirin in Substanz zu isolieren. Zwar veröffentlichten japanische Autoren ³⁰⁾ die Herstellung der Verbindung 19 aus dem Triazol 18, Rees und Mitarbeiter ³¹⁾ konnten jedoch zeigen, daß bei dieser Reaktion das Oxazol 20 gebildet wird.



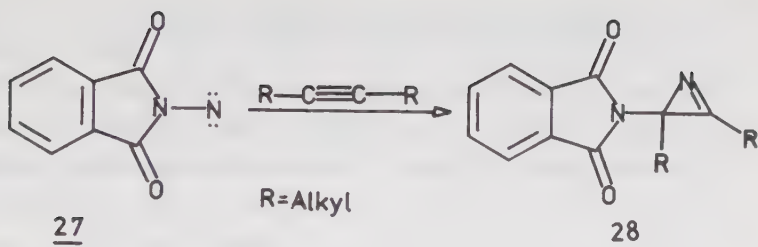
Die Photolyse des Triazols 21 liefert ebenfalls kein 1H-Azirin, sondern das Indol 22 und das Ketenimin 23 ³²⁾.



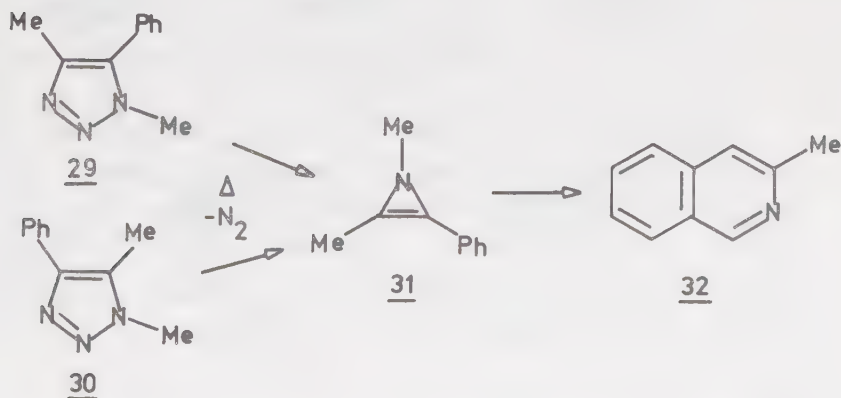
Zwei weitere Versuche ausgehend von Aziridinen mißlingen ebenfalls. Fowler und Hassner³³⁾ versuchten die Umsetzung des N-Benzoyl-aziridins 24 mit verschiedenen Basen ohne Erfolg. Rubottom und Stevenson³⁴⁾ erhielten aus dem Dichloraziridin 25 und Natriumhydrid das Anion 26, dessen Reaktion mit Silberperchlorat zu einer grünen paramagnetischen Lösung führte, die nicht näher untersucht wurde.



Eine weitere Möglichkeit, 1H-Azirine zu synthetisieren, stellt die Addition von Nitrenen an Acetylene dar. Bei der Reaktion des Phtalimidonitrens 27 mit Acetylenen konnten 2H-Azirine 28 erhalten werden³⁵⁾. Es liegt nahe, 1H-Azirine als Zwischenstufen anzunehmen.



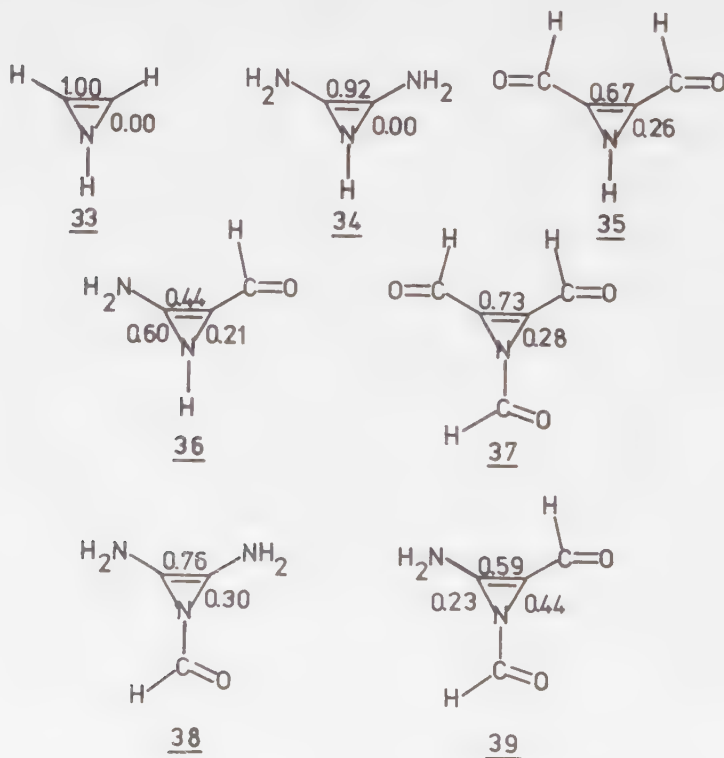
Starke Hinweise für das 1H-Azirin als Zwischenstufe bei der Pyrolyse isomerer sowie ^{13}C -markierter Triazole erhielten Rees und Mitarbeiter ^{36) 37)}. Sie erhielten beispielsweise sowohl aus dem Triazol 29 als auch aus der Verbindung 30 das 3-Methyl-isochinolin 32. Als gemeinsame Zwischenstufe wird dabei das 1H-Azirin 31 angenommen.



Zu einem entsprechenden Ergebnis kommen Thetaz und Wentrup ³⁹⁾ bei der Gasphasenpyrolyse eines ^{13}C -markierten Isatins.

1.1.2. HMO-Rechnungen zum 1H-Azirin-Problem

Von den in der Einleitung besprochenen Stabilisierungsmöglichkeiten für 4π -Systeme wurde im Falle der 1H-Azirine nur die Benzoanellierung ³⁹⁾ genutzt. Einfache HMO-Rechnungen sollten Anhaltspunkte dafür liefern, ob sich das System durch Donor- und/oder Akzeptorsubstituenten stabilisieren läßt. Als ein Maß für den Stabilisierungseffekt kann man dabei die π -Bindungsordnungen annehmen. Im Hinblick auf die später beschriebenen Syntheseversuche sind folgende Systeme interessant (die eingetragenen Zahlen geben die errechneten π -Bindungsordnungen an):



Wie aus den Werten^{*} ersichtlich, läßt sich das 1H-Azirin sehr wohl durch geeignete Substituenten stabilisieren. Bei den akzeptorsubstituierten Verbindungen 35-39 treten positive Werte der π -Bindungsordnungen zwischen den Atomen C-2 und C-3 und dem N-Atom im Ring auf. Am ausgeglichensten sind die π -Bindungsordnungen im 1H-Azirin 39.

*Es wurden folgende Standardparameter für $\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta$ und $\beta_{XY} = k_{XY} \beta$ verwendet³⁸⁾:

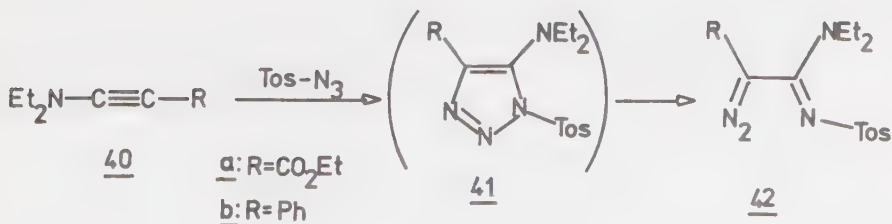
$$h_{N(Ring)} = 1.0 \quad h_{NH_2} = 1.5 \quad h_O = 1.0$$

$$k_{CN(Ring)} = 1.0 \quad k_{CNH_2} = 0.8 \quad k_{CO} = 1.0$$

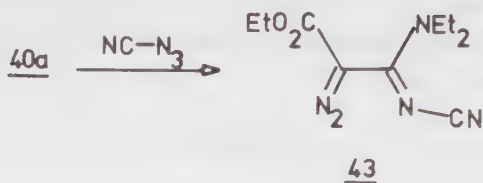
Herrn Dr. H. U. Wagner danke ich für die Durchführung der HMO-Rechnungen.

1.2. Umsetzungen von Inaminen mit Aziden

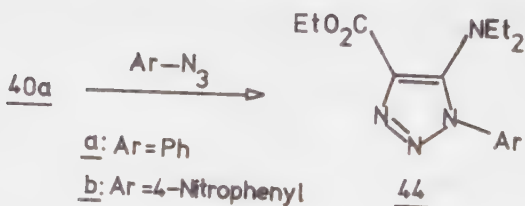
Um die Ergebnisse der HMO-Rechnungen experimentell zu überprüfen, mußten geeignet substituierte Vorstufen für 1H-Azirine synthetisiert werden. Die Umsetzungen der Inamine 40a¹⁸⁾ und 40b⁴⁰⁾ mit Tosylazid boten sich an. Dabei entstehen nicht die Triazole 41, es bilden sich vielmehr, wie aus Arbeiten von Regitz⁴¹⁾, die ringoffenen Isomeren 42.



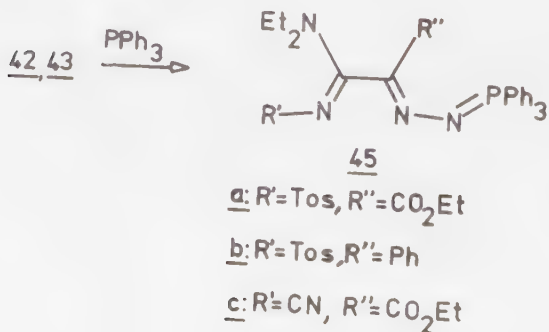
Analog verläuft die Cycloaddition von Cyanazid an den Diethylamino-propionsäure-ethylester 40a.



Die Umsetzung von 40a mit Phenylazid und 4-Nitrophenylazid hingegen liefert die Triazole 44.



Für die Richtigkeit der angenommenen Strukturen der Addukte 42, 43 und 44 sprechen die Umsetzungen mit Triphenylphosphin. Nur die Diazoverbindungen 42 und 43, nicht aber die Triazole 44, liefern dabei die Phosphazine 45.



Die physikalischen Daten der Verbindungen 42-45 sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Physikalische Daten der Verbindungen 42-45

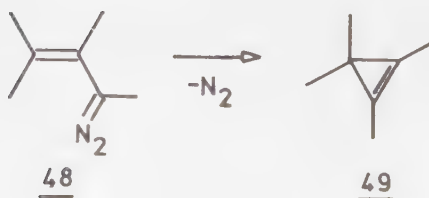
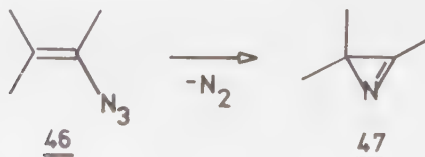
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>42a</u>	94-96	2130 1697 1550	239	1.13 (6H, t) 1.20 (3H, t) 2.35 (3H, s) 3.50 (4H, q) 4.10 (2H, q) 7.50 (4H, m)
<u>42b</u>	84-87	2055 1530	273	1.09 (6H, t) 2.30 (3H, s) 3.45 (4H, q) 7.25 (9H, m)
<u>43</u>	Öl	2180 (Film) 2120 1705 1555	242	1.32 (6H, t) 1.40 (3H, t) 3.55 (4H, q) 4.33 (2H, q)
<u>44a</u>	Öl	1713 (Film) 1555	276	0.95 (6H, t) 1.44 (3H, t) 3.15 (4H, q) 4.47 (2H, q) 7.52 (5H, m)
<u>44b</u>	68-70	1715 1520 1345	281	1.03 (6H, t) 1.48 (3H, t) 3.27 (4H, q) 4.50 (2H, q) 8.25 (4H, m)
<u>45a</u>	164-166	1723 1532 1075	315	1.20 (9H, m) 2.16 (3H, s) 3.16 (4H, q) 4.25 (2H, q) 7.30 (19H, m)

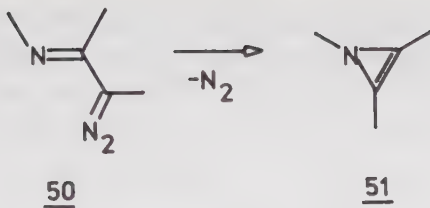
Tabelle 1 Fortsetzung

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>45b</u>	191-193	1520 1295 1140	333	0.87 (3H, t) 1.24 (3H, t) 2.13 (3H, s) 3.18 (4H, q) 7.30 (24H, m)
<u>45c</u>	130-132	2175 1683 1560 1095	315	1.10 (3H, t) 1.25 (6H, t) 3.22 (2H, q) 3.76 (2H, q) 4.22 (2H, q) 7.55 (15H, m)

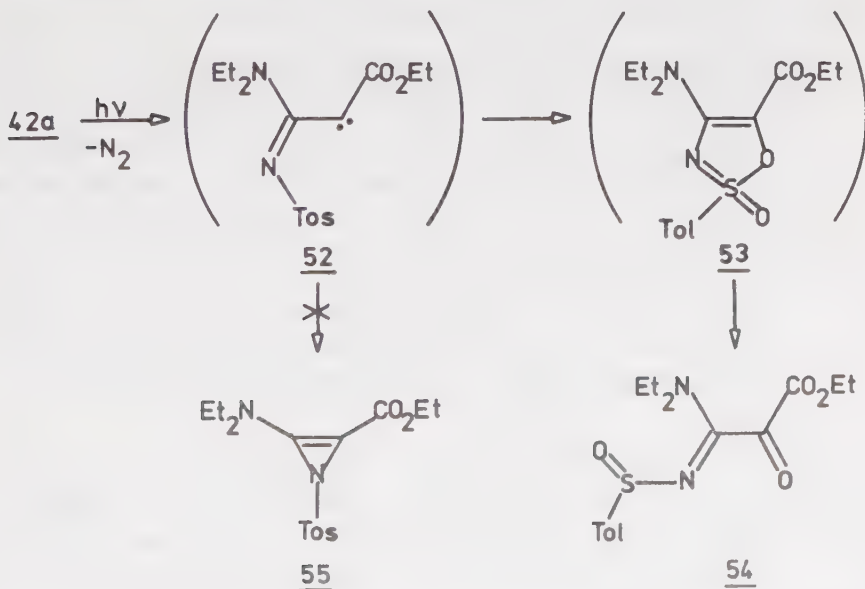
1.3. Stickstoffeliminierung aus den Diazoverbindungen

Entsprechend der Thermolyse von Vinylaziden 46 zu 2H-Azirinen 47 ⁴²⁾ und Diazopropenen 48 zu Cyclopropenen 49 ⁴³⁾ schien die Stickstoffeliminierung aus den α-Iminodiazoverbindungen 50 ein möglicher Weg zu 1H-Azirinen 51 zu sein.



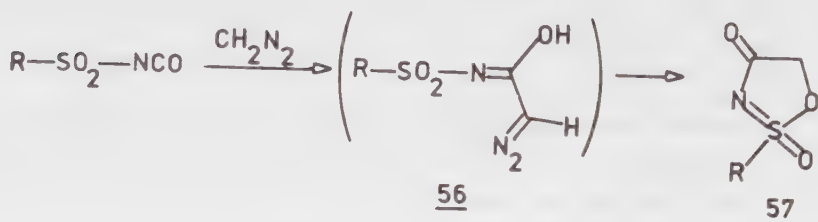


Bestrahlt man eine etherische Lösung der Verbindung 42a in einem Quarzgefäß bei -50°C , so kann man das Mesoxalsäurederivat 54 in guter Ausbeute isolieren. Das gleiche Ergebnis wird erzielt bei der Photolyse bei noch tieferen Temperaturen, bei Raumtemperatur werden die Ausbeuten schlechter.



Da alle spektroskopischen Daten der Verbindung 54 (siehe Tabelle 2) auch zum gesuchten 1H-Azirin 55 paßten, wurde die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse ⁴⁴⁾ gesichert.

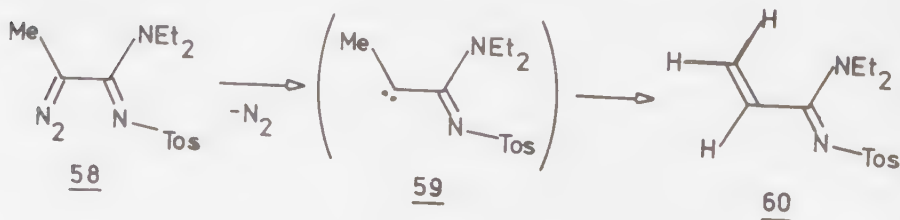
Der angenommene Mechanismus wird gestützt durch eine von Lohaus gefundene Reaktion ⁴⁵⁾, bei der der Heterocyclus 57 isoliert werden kann.



Unabhängig von uns wurde von Regitz und Mitarbeitern ⁴⁶⁾ eine ähnliche Sauerstoffübertragung gefunden.

So einheitlich die Photolyse der Diazoverbindung 42a verläuft, so unübersichtlich sind die Reaktionsgemische, die bei der Bestrahlung der Verbindungen 42b und 43 in verschiedenen Lösungsmitteln (Ether, Benzol, Methylenchlorid, Methanol, Tetrahydrofuran) und bei verschiedenen Temperaturen (-80°C bis Raumtemperatur) anfallen. Die Triazole 44 erwiesen sich als photostabil.

Eine andere Ausweichreaktion findet die in der Literatur ⁴⁰⁾ beschriebene Verbindung 58 bei der katalytischen Zersetzung mit Silberperchlorat oder Wismut-3-nitrat.



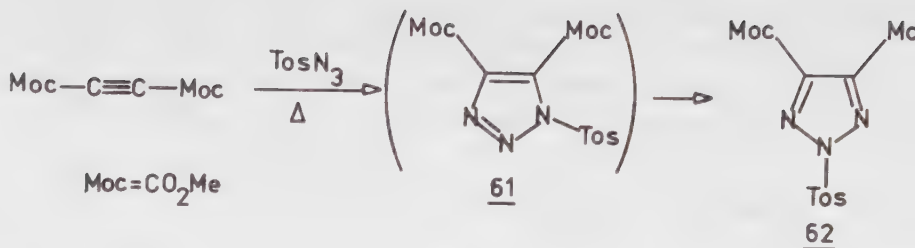
Hier konkurriert eine 1.2-Verschiebung erfolgreich mit der Sauerstoffübertragung und mit dem Ringschluß zum 1H-Azirin und man isoliert das Amidin 60 (physikalische Eigenschaften siehe Tabelle 2). Eine entsprechende 1.2-Wasserstoffverschiebung fanden Jennings und Liu bei der Thermolyse von 1-Phenyl-1-diazopentan⁴⁸⁾.

Tabelle 2 Physikalische Daten der Verbindungen 54 und 60

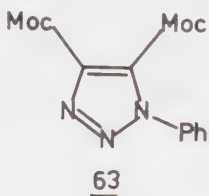
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>54</u>	81-83	1759 1728 1557	330	1.13 (6H, t) 1.37 (3H, t) 2.35 (3H, s) 3.30 (4H, m) 4.40 (2H, q) 7.37 (4H, m)
<u>60</u>	98-100	1530 1270 1140 835	250	1.12 (6H, t) 2.38 (3H, t) 3.45 (4H, q) 5.48 (2H, m) 6.58 (1H, m) 7.09 (4H, m)

1.4. Umsetzungen von elektronenarmen Acetylenen mit Aziden

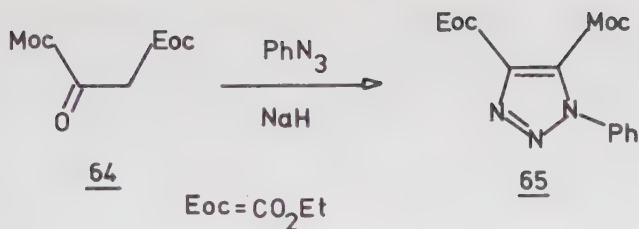
Die Ergebnisse der HMO-Rechnungen (siehe Seite 10) lassen Syntheseversuche von 1H-Azirinen sinnvoll erscheinen, die mit drei Akzeptorresten substituiert sind. Eine leicht zugängliche Ausgangsverbindung hierfür stellt das Triazol 61⁴⁹⁾ dar. Aufgrund des Massenspektrums (der bei der Verbindung 61 zu erwartende Peak M⁺-28⁵⁰⁾ tritt nicht auf) und des PMR-Spektrums (die Methylprotonen der beiden Estergruppen erscheinen als Singulett) besitzt das Addukt jedoch nicht die Struktur 61, sondern die Struktur 62.



Ein geeignet akzeptorsubstituiertes Triazol stellt die Verbindung 63 dar, erhalten durch 1.3-dipolare Cycloaddition von Phenylazid an Acetylendicarbonsäuredimethylester ⁵¹⁾.

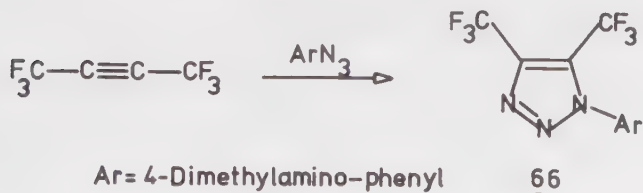


Um Aussagen über Reaktionszwischenstufen bei der Photolyse derartiger 1.2.3-Triazole machen zu können, benötigten wir das Triazol 65. Seine Synthese gelingt durch Umsetzung des gemischten Oxalessigesters 64 ⁵²⁾ mit Phenylazid und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran. Wichtig dabei ist, daß die Reaktionszeit von 1 Stde. genau eingehalten wird. Bei längerem Erhitzen tritt Umesterung ein. Bereits nach 1.5 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß waren sowohl der Diethyl- als auch der Dimethylester neben 65 dünnschichtchromatographisch und im PMR-Spektrum der Reaktionsmischung zu erkennen.



Kürzerzeitiges Erhitzen aber schmälerte die ohnehin schlechten Ausbeuten der Reaktion.

Besonders hervorragende Eigenschaften bei der Stabilisierung kleiner Ringe besitzt die Trifluormethylgruppe ^{53) 54)}. Aus diesem Grund wurde das 1.2.3-Triazol 66 aus Hexafluorbutin-2 und 4-Dimethylaminophenylazid synthetisiert.



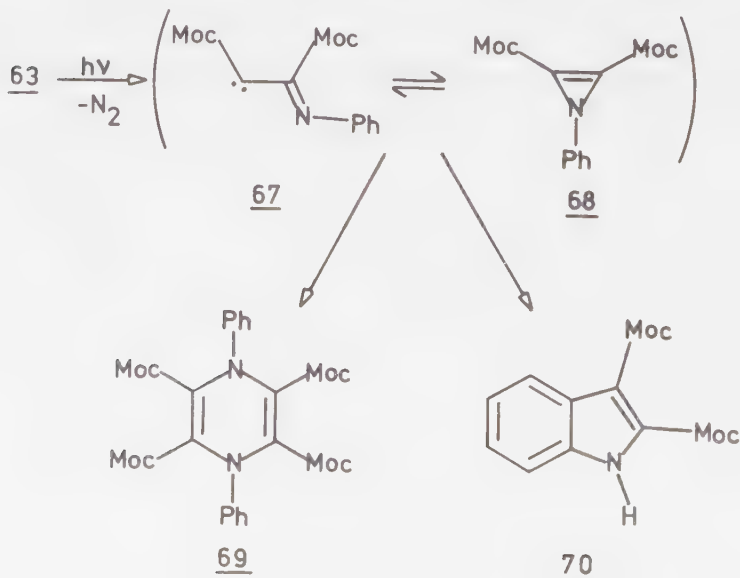
Die physikalischen Eigenschaften der 1.2.3-Triazole 62, 65 und 66 sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Physikalische Daten der Verbindungen 62, 65 und 66

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>62</u>	133-135	-	-	2.50 (3H, s) 3.97 (6H, s) 7.66 (4H, m)
<u>65</u>	Öl	1725 (Film) 1495 1205	-	1.38 (3H, t) 3.90 (3H, s) 4.46 (2H, q) 7.58 (5H, s)
<u>66</u>	83-85	1610 1530 1160	305	3.00 (6H, s) 6.90 (4H, m)

1.5. Photolyse der 1.2.3-Triazole

Belichtet man eine benzolische Lösung von 63 bei Raumtemperatur 8 Std. lang, so erhält man zwei Reaktionsprodukte, das 1.4-Dihydropyrazinderivat 69 und das Indol 70.

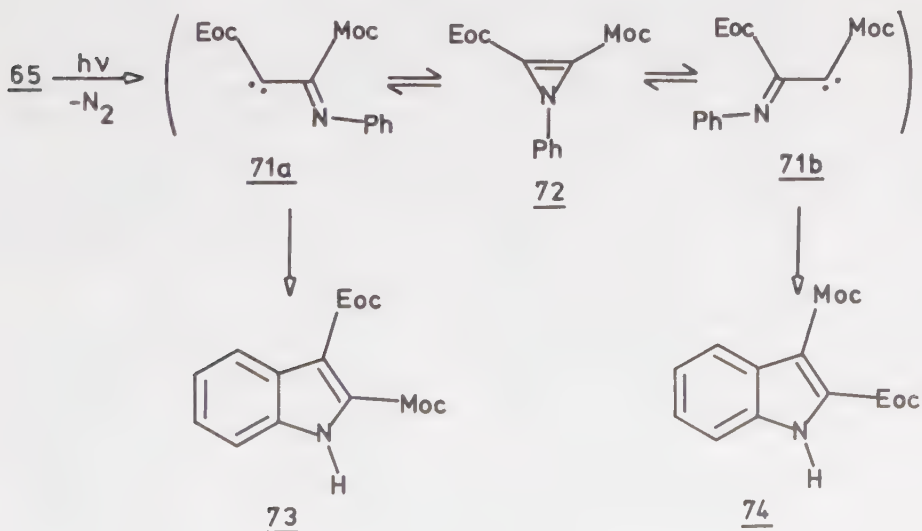


1.4-Dihydropyrazine stellen als 8 π -Systeme antiaromatische Verbindungen dar. Wohl aus diesem Grunde sind bisher nicht sehr viele Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt geworden⁵⁵⁻⁵⁹.

Das Indol 70 ist dagegen beschrieben⁶⁰. Für beide Produkte kann als Zwischenstufe das 1H-Azirin 68 in Betracht gezogen werden.

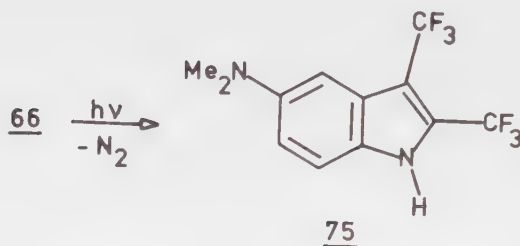
Eine genauere Aussage über die Zwischenstufe sollte die Photolyse der Verbindung 65 ermöglichen. Wenn nämlich das 1H-Azirin 72 als Zwischenstufe auftritt, dann sollten aus ihm die zwei isomeren Indole 73 und 74 gebildet werden. (Die Dimerisierung möglicher Zwischenstufen zu 1.4-Dihydropyrazinen läßt sich leicht durch Verwendung verdünnter Lösungen unterdrücken.)

Im Photolysat von 65 wurde nur das Indol 73 gefunden, so daß als Zwischenstufe das Carben 71a, nicht aber das 1H-Azirin 72 in Frage kommt.



Das Ergebnis dieser Photolyse steht im Widerspruch zu der theoretischen Arbeit von Dewar und Ramsden ²⁷⁾, nach der α -Iminocarbene wie 71 1H-Azirinen im Hinblick auf die Stabilität unterlegen sind.

Die Photolyse der Verbindung 66 in Benzol verläuft analog. Das gebildete Indol 75 erlaubt jedoch keine Aussage über Reaktionszwischenstufen.



Eine Zusammenfassung der physikalischen Daten der Verbindungen 69, 70, 73, 75 gibt die Tabelle 4.

Tabelle 4 Physikalische Daten von 69, 70, 73, 75

Verb.	Schmp. °C	IR (Ker) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>69</u>	172-173	1750 1740 1700 1570	—	3.65 (12H, s) 7.10 (10H, m)
<u>70</u>	111-114	1725 1690 1530	—	3.85 (3H, s) 3.96 (3H, s) 7.26 (3H, m) 7.97 (1H, m) 9.88 (1H, s)
<u>73</u>	Öl	1730 (Film) 1685 1530	—	1.44 (3H, t) 3.93 (3H, s) 4.48 (2H, q) 7.30 (3H, m) 8.00 (1H, m) 9.98 (1H, s)

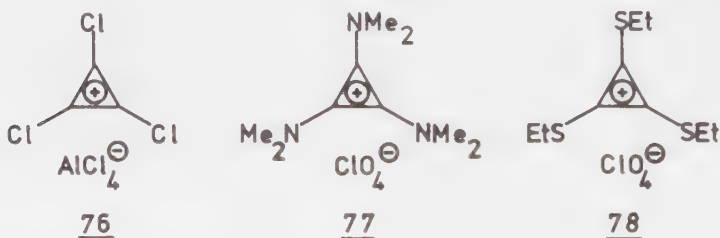
Tabelle 4 Fortsetzung

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>75</u>	146-148	1560 1360 1110	—	3.00 (6H, s) 7.15 (3H, m) 8.07 (1H, s)

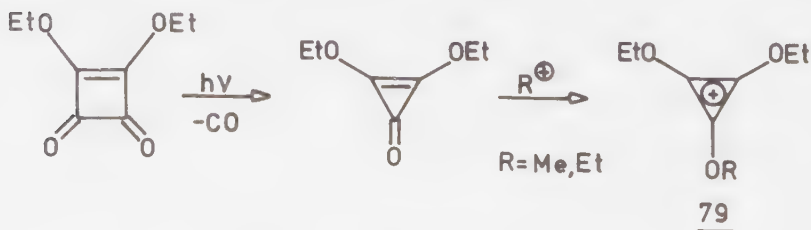
2. Herstellung von Cyclopropenyliumsalzen

2.1. Allgemeines

Seit der Synthese des Triphenyl-cyclopropenylium-tetrafluorborats im Jahre 1957 durch Breslow ⁶¹⁾ hat die Chemie dieser Verbindungsklasse eine stürmische Entwicklung genommen. Die Herstellung des Grundkörpers selbst ⁶²⁾ sowie die alkylsubstituierter Cyclopropenyliumsalze ^{63) 64)} sei nur kurz erwähnt. Als eine besonders geeignete Ausgangsverbindung erwies sich das von Tobey und West ⁶⁵⁾ erstmals hergestellte Tetrachlorcyclopropen. Aus ihm wurde eine Reihe von heterosubstituierten Cyclopropenyliumsalzen synthetisiert, so die Verbindungen 76 ⁶⁶⁾, 77 ⁶⁷⁾ und 78 ⁶⁸⁾.



Zur Synthese des Trialkoxi-cyclopropenylium-tetrafluorborats 79 mußte vom Quadratsäurediethylester ausgegangen werden ⁶⁹⁾.



Nach einem ähnlichen Verfahren gelang vor kurzem West auch die Synthese der Dreiecksäure, des Dihydroxi-cyclopropenons ⁷⁰⁾.

2.2. Herstellung von Cyclopropenylumsalzen aus Cyclopropenonen

Wie Breslow und Mitarbeiter ⁷¹⁾ zeigen konnten, geben O-alkylierte Cyclopropenone mit sekundären Aminen die hydrolysestabilen Amino-cyclopropenylumsalze. Die leicht zugänglichen ⁷²⁾ Cyclopropenondichloride reagieren mit Diisopropylamin in gleicher Weise. So erhält man ausgehend von Diphenyl-cyclopropenon 80a ⁷³⁾ bzw. Di-tert.-butyl-cyclopropenon 80b ⁷⁴⁾ über die nicht isolierten Dichlor-cyclopropene 81 die Cyclopropenylumperchlorate 82 in guten Ausbeuten (physikalische Eigenschaften siehe Tabelle 5).

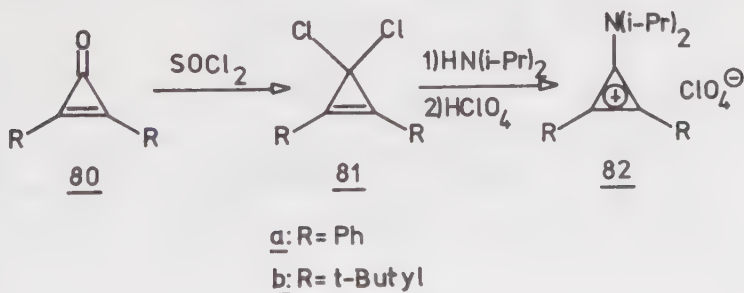
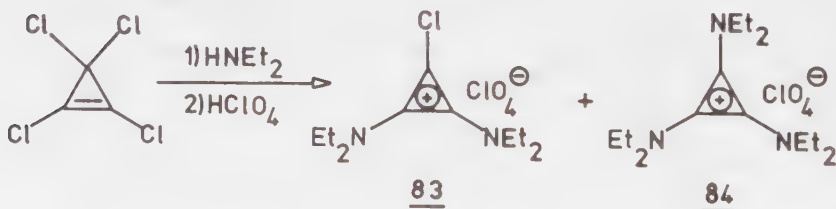


Tabelle 5 Physikalische Daten der Verbindungen 82a und 82b

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm^{-1}	PMR (CDCl_3) δ
<u>82a</u>	247-250	1900 1565 1410 1090	1.61 (12H, d) 4.43 (2H, h) 7.60-8.25 (10H, m)
<u>82b</u>	284-286	1890 1560 1090	1.40 (12H, d) 1.50 (18H, s) 4.10 (2H, h)

2.3. Herstellung von Cyclopropenyliumsalzen aus Tetrachlorcyclopropen

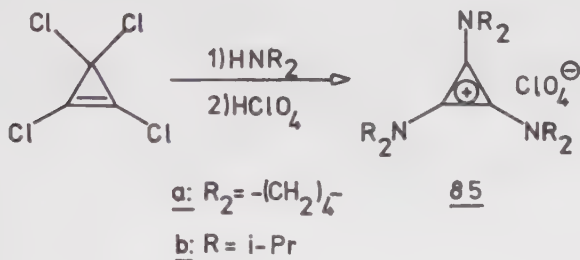
Die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Diethylamin gibt laut Literatur ⁶⁷⁾ das Chlor-bis-(diethylamino)-cyclopropenylium-perchlorat 83 als einziges Produkt. Im Gegensatz dazu fanden wir bei derselben Umsetzung neben Verbindung 83 (etwa 15%) ein rotes Öl als Hauptprodukt, dem aufgrund der spektralen Daten (siehe Tabelle 6) sowie weiter unten beschriebenen Umsetzungen die Struktur des Tris-(diethylamino)-cyclopropenylium-perchlorats 84 zukommt.



Wenn man ausschließlich an Verbindung 84 interessiert ist, empfiehlt es sich, einen größeren Überschuß an Diethylamin zu verwenden und die Mischung einen Tag lang unter Rückfluß zu erhitzen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Diethylamino-trimethyl-silan ⁷⁵⁾. Auch dabei erhält man ausschließlich das Salz 84.

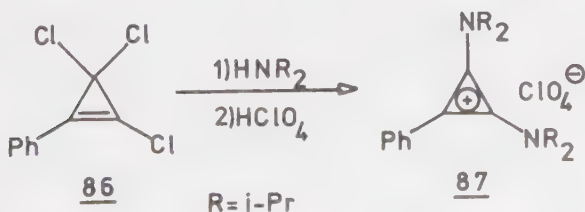
Besonders heftig verläuft die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Pyrrolidin. Die Ausbeute an Tri-pyrrolidino-cyclopropenylium-perchlorat 85a ist nahezu quantitativ.

Bei der Herstellung des Tris-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorats 85b muß man im Autoklaven auf 150°C erhitzen. Ebenso wie im Falle der Verbindung 84 stützt sich die Struktur des als Öl vorliegenden Perchlorats 85b auf die spektralen Daten (siehe Tabelle 6) und auf Umsetzungen, die weiter unten beschrieben werden.



85b kann auch durch Umsetzung von Chlor-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat mit Diisopropylamin bei 150°C im Autoklaven erhalten werden. Das 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, das aus sterischen Gründen beinahe keine nukleophilen Eigenschaften zeigt, war weder mit Tetrachlorcyclopropen noch mit Chlor-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat zur Reaktion zu bringen.

Das durch Friedel-Crafts-Reaktion zugängliche Phenyl-trichlor-cyclopropen 86 liefert mit Diisopropylamin und Perchlorsäure das Salz 87.



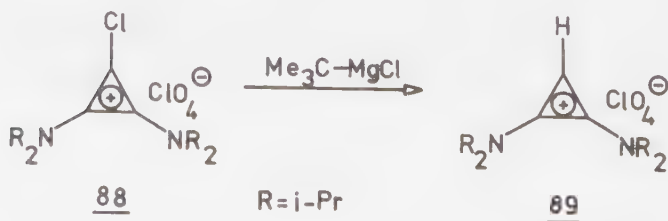
Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde dieselbe Umsetzung von Taub und Mitarbeitern ⁷⁶⁾ veröffentlicht.

Tabelle 6 Physikalische Eigenschaften von 84, 85a, 85b, 87

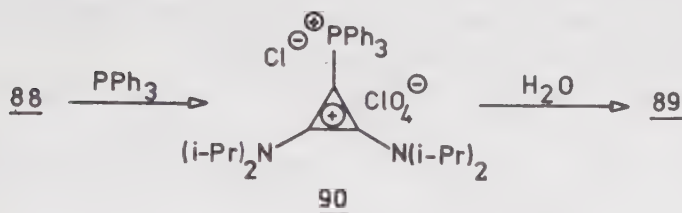
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>84</u>	Öl	1530 (Film) 1090	-	1.28 (18H, t) 3.40 (12H, q)
<u>85a</u>	115-116	1540 1090	238	2.07 (12H, m) 3.55 (12H, m)
<u>85b</u>	Öl	1496 (Film) 1095	-	1.40 (36H, d) 4.00 (6H, h)
<u>87</u>	226-229	1925 1555 1090	246	1.27 (12H, d) 1.50 (12H, d) 3.83 (2H, h) 4.05 (2H, h) 7.50 (5H, s)

2.4. Herstellung von Cyclopropenyliumsalzen aus Chlor-bis-
(dialkylamino)-cyclopropenylium-perchloraten

Für die Synthese von Cyclopropenyliumsalzen mit großen Substituenten bieten sich Umsetzungen von Chlor-bis-(dialkylamino)-cyclopropenylium-perchloraten mit Nukleophilen an. Einwirkung von tert.-Butylmagnesiumchlorid auf das Perchlorat 88 führt jedoch nicht zum Substitutionsprodukt, sondern zum Salz 89.

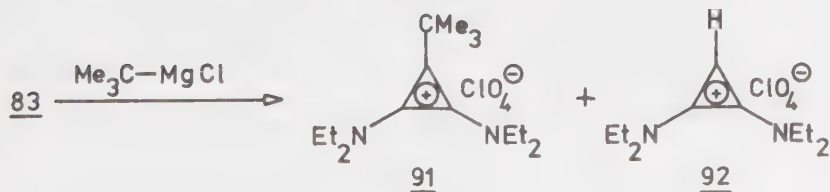


Auch die Verwendung von tert.-Butyllithium ⁷⁷⁾ bringt hier kein anderes Ergebnis. Die Verbindung 89 ist außerdem in sehr guten Ausbeuten durch Reduktion von 88 mit dem System Triphenylphosphin/Wasser erhältlich. Ein wahrscheinlicher Mechanismus führt über das Dikation 90, das isoliert werden kann ⁷⁸⁾.

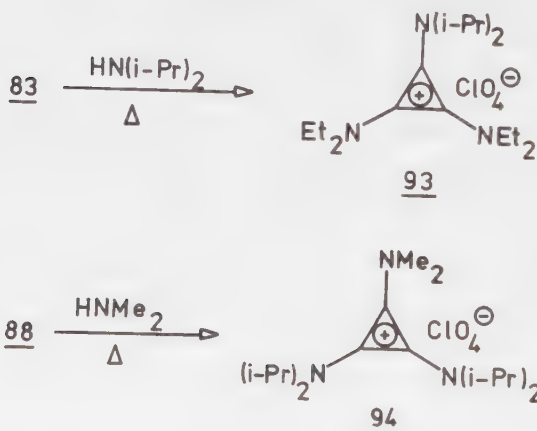


Diese Reaktion entspricht formal der Umsetzung eines Cyclopropenylanions mit Wasser, wir haben es hier also mit einer Umpolung der Reaktivität des Cyclopropenylum-systems zu tun.

Anders verläuft hingegen die Umsetzung von Chlor-bis-(diethylamino)-cyclopropenylum-perchlorat 83 mit tert.-Butylmagnesiumchlorid. Es entsteht das Salz 91 als gelbes Öl neben Spuren der Verbindung 92, die PMR-spektroskopisch gerade noch nachgewiesen werden können.



Im Zuge unserer Untersuchungen des Mechanismus der Umwandlung von Cyclopropenyliumaziden in 1.2.3-Triazine interessierten uns Cyclopropenyliumsalze mit drei elektronisch nahezu äquivalenten Substituenten, die andererseits aber Unterschiede in ihren raumerfüllenden Eigenschaften aufweisen. Durch Erhitzen der Chlor-bis-(dialkylamino)-cyclopropenylium-perchlorate 83 und 88 mit sekundären Aminen im Autoklaven konnten die gewünschten Produkte 93 und 94 als rote, zähe Öle erhalten werden.



Bei der Umsetzung von 88 mit dem stärker nukleophilen Pyrrolidin mußte nicht mehr erhitzt werden. Bereits bei Raumtemperatur lief die Reaktion exotherm unter Bildung von 95 ab.

Von den Verbindungen 91, 93 und 94 konnten keine korrekten Elementaranalysen erhalten werden; ihre Struktur folgt jedoch aus den physikalischen Daten (siehe Tabelle 7) und weiter unten beschriebenen Umsetzungen.

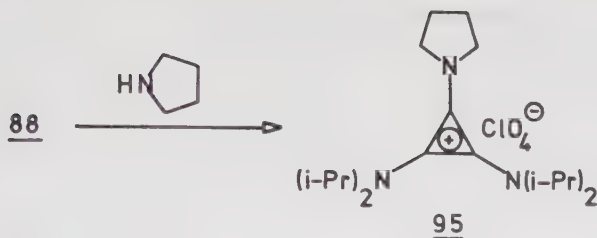


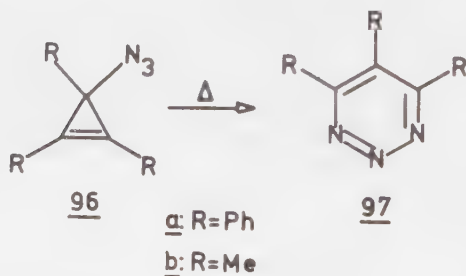
Tabelle 7 Physikalische Eigenschaften von 89, 91, 93, 94, 95

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>89</u>	204-206 -	1900 1575 1095	230	1.43 (24H, d) 4.00 (4H, m) 7.57 (1H, s)
<u>91</u>	Öl	1940 (Film) 1570 1085	-	1.33 (12H, t) 1.40 (9H, s) 3.53 (8H, q)
<u>93</u>	Öl	1520 (Film) 1085	-	1.30 (12H, t) 1.36 (12H, d) 3.53 (8H, q) 3.81 (2H, h)
<u>94</u>	Öl	1520 (Film) 1085	-	1.40 (24H, d) 3.30 (6H, s) 3.97 (4H, h)
<u>95</u>	136-138	1500 1085	235	1.40 (24H, d) 2.10 (4H, m) 3.70 (4H, m) 3.90 (4H, h)

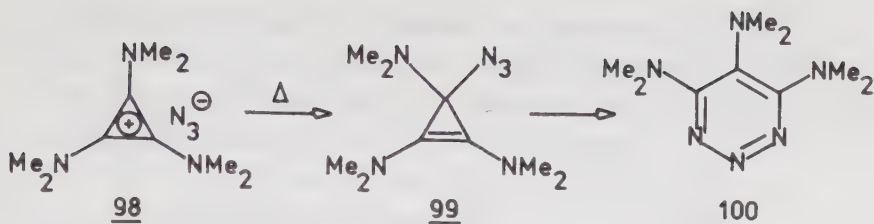
3. Herstellung von 1.2.3-Triazinen

3.1. Allgemeines

Das erste bekannt gewordene monocyclische 1.2.3-Triazin ist das von Chandros und Smolinsky ⁷⁹⁾ im Jahre 1960 hergestellte Triphenyl-triazin 97a. Der bei der Herstellung dieser Verbindung beschrittene Reaktionsweg wurde von einer Ausnahme abgesehen ⁸⁰⁾ für alle später beschriebenen monocyclischen 1.2.3-Triazine benutzt. So gelang Closs und Harrison ⁸¹⁾ die Synthese des Trimethyltriazins 97b aus dem Azidocyclopropen 96b. Neunhoeffer und Mitarbeiter ⁸²⁾ sowie Eicher und Graf ⁸³⁾ stellten in analoger Weise eine Reihe arylsubstituierter 1.2.3-Triazine her.



Einen etwas abweichenden Weg stellt die Umwandlung des salzartigen Tris-(dimethylamino)-cyclopropenylium-azids 98 in das Triazin 100 dar. Allerdings ist auch bei dieser Reaktion das Azido-cyclopropen 99 als Zwischenstufe anzunehmen. ⁸⁴⁾

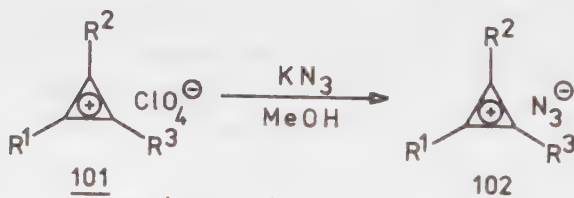


3.2. Herstellung der Cyclopropenylumazide

Voraussetzung für die Synthese von 1.2.3-Triazinen war die Überführung der Cyclopropenylum-perchlorate in die entsprechenden Azide. Es stellte sich heraus, daß bei den Umsetzungen der Cyclopropenylumsalze mit anorganischen Aziden sowohl dem Lösungsmittel als auch in vielen Fällen dem Metallkation eine entscheidende Bedeutung zukommt. Nachdem die in der Literatur beschriebenen Methoden für die Herstellung von Azidocyclopropenen, d.h. die Umsetzung von Cyclopropenylumsalzen mit Natriumazid in Dimethylformamid oder Wasser ^{79) 81-83)}, bei der Synthese der ionogen vorliegenden Amino-cyclopropenylum-azide versagten, wurde die Umsetzung der Cyclopropenylum-perchlorate mit Kaliumazid in Ethanol und Methanol versucht. Das bei der Reaktion sich bildende Kaliumperchlorat, das in diesen Solventien sehr schwer löslich ist, sollte die Bildung der Cyclopropenylum-azide begünstigen.

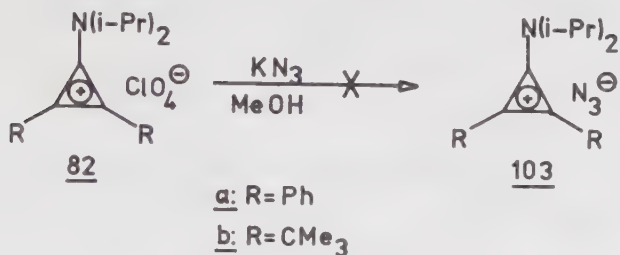
In der Tat wurde mit dem System Kaliumazid/Methanol eine Lösung des Problems gefunden. Mit allen Amino-cyclopropenylum-perchloraten wurden nahezu quantitative Umsetzungen zu den entsprechenden Aziden erzielt. Kaliumazid in Ethanol liefert bei der Darstellung des Tris-(dimethylamino)-cyclopropenylum-azids **98** ausgezeichnete Ausbeuten ⁸⁴⁾. Diese Methode versagt jedoch bei Cyclopropenylumsalzen mit größeren Substituenten.

Wie bei Neunhoeffer und Mitarbeiter⁸²⁾ angegeben, wurde auch im Rahmen dieser Arbeit auf eine Reinigung der meist ölig vorliegenden Cyclopropenylum-azide 102 verzichtet. Sie wurden lediglich durch Vergleich der IR- und der PMR-Spektren mit denen der entsprechenden Perchlorate 101 identifiziert. Aus den Spektren kann man entnehmen, daß alle Cyclopropenylum-azide 102 in ionogener Form vorliegen: die IR-Spektren zeigen Azid-Banden im Bereich von $2010-2030\text{ cm}^{-1}$, die PMR-Spektren sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit denen der entsprechenden Perchlorate 101.



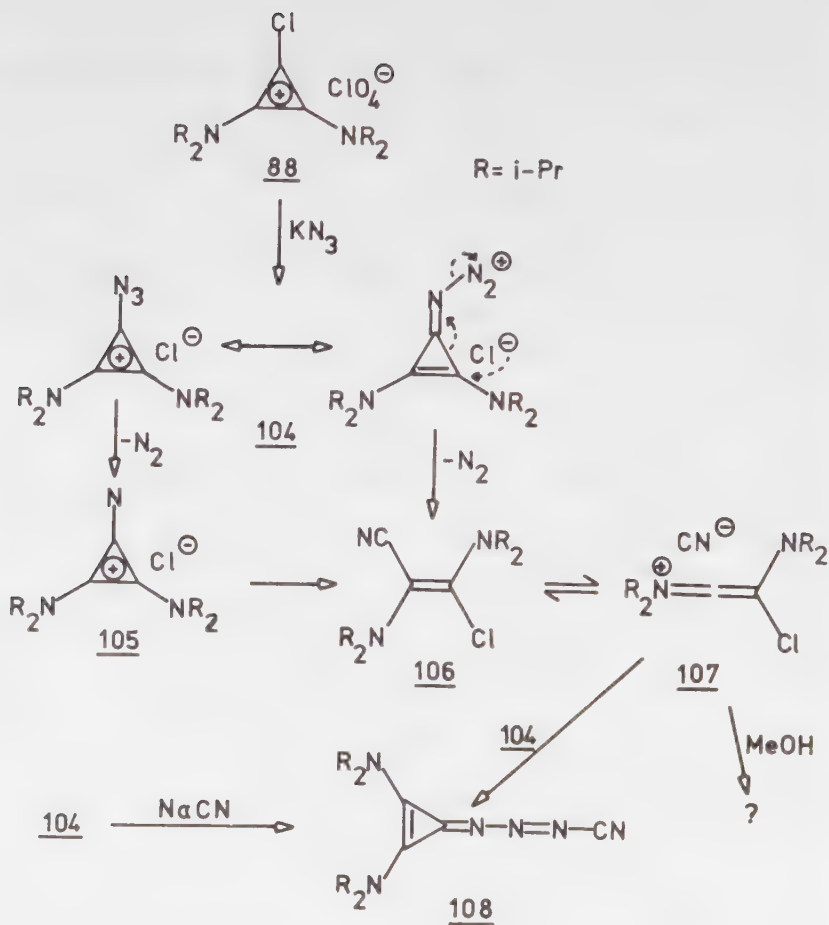
	R ¹	R ²	R ³
a			
b	NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂
c	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂
d	NEt ₂	NEt ₂	CMe ₃
e	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂	Ph
f	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂	H
g	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂	NMe ₂
h	NEt ₂	NEt ₂	N(i-Pr) ₂
i	N(i-Pr) ₂	N(i-Pr) ₂	

Bei der Umsetzung der Monoamino-cyclopropenylium-perchlorate 82 mit Kaliumazid in Methanol wurden überraschender Weise nicht die Azide 103 erhalten. Auf die dabei erhaltenen Produkte (Triazine) wird später eingegangen werden.

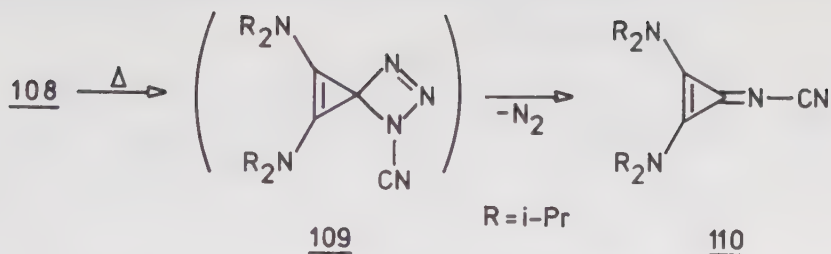


Einen Sonderfall stellt die Reaktion des Chlor-cyclopropenylium-salzes 88 mit Kaliumazid in Methanol dar. Hierbei erfolgte langsame Stickstoffentwicklung und die Reaktionsmischung färbte sich schmutzig rot. Aus ihr ließ sich nach einer Reaktionszeit von einem Tag säulenchromatographisch das Triazen 108 in 15 % Ausbeute isolieren. Setzte man ein 1:1-Gemisch aus Kaliumazid und Natriumcyanid in derselben Weise ein, so stieg die Ausbeute auf über 50 % an.

Eine mögliche Erklärung für diese Befunde gibt das Reaktionsschema auf der nächsten Seite. Der erste Schritt der Reaktion besteht in der Bildung des Azido-cyclopropenylium-perchlorats 104 ⁸⁵⁾. Dieses kann entweder nach Abspaltung von Stickstoff und nachfolgendem nukleophilen Angriff des Chloridions das Enamin 106 geben, oder direkt vom Chloridion angegriffen werden und in einer Fragmentierung 106 liefern. Im Gleichgewicht mit 106 könnte das Ketenimoniumcyanid 107 vorliegen ⁸⁶⁾, das dann mit 104 reagieren und somit die Bildung des Triazens 108 erklären kann.



Die Thermolyse des Triazens 108 in siedendem Toluol liefert das N-Cyan-cyclopropenonimin 110. Die Spiroverbindung 109 ist dabei als Zwischenstufe anzunehmen.



Auffallend an den physikalischen Eigenschaften der Verbindung 110 (siehe Tabelle 8) ist das Fehlen der IR-Bande bei etwa $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, die für Cyclopropenonimine charakteristisch ist ^{87) 88) 89)} und im Falle des Triazens 108 (siehe Tabelle 8) mittelstark auftritt. Dem von Jersak ⁸⁴⁾ bei der analogen Umsetzung von 83 mit Kaliumazid in Ethanol erhaltenen Reaktionsprodukt, dem er die Struktur des Cyclopropens 112 zuordnete, kommt nach den Ergebnissen unserer Arbeit ebenfalls die Struktur eines Triazens (111) zu.

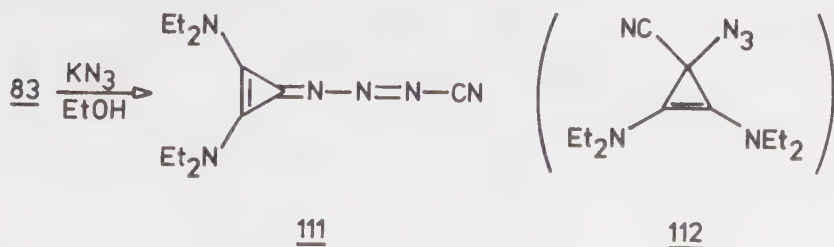


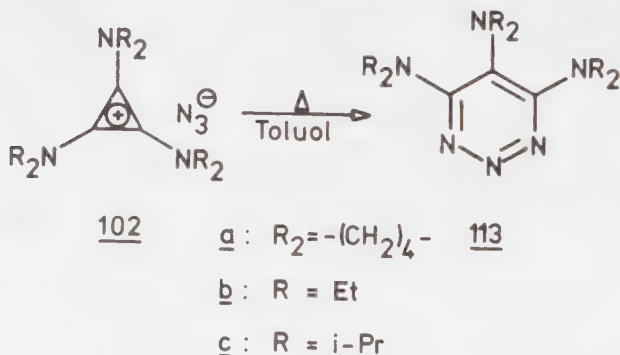
Tabelle 8 Physikalische Daten von 108 und 110

Verb.	Schmp. °C	IR (Ker) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>108</u>	162-165	2160 1900 1530	365	1.40 (24H, d) 3.90 (4H, h)
<u>110</u>	165-168	2170 1490	246	1.33 (24H, d) 3.76 (4H, h)

3.3. Thermische Umlagerung der Cyclopropenylumazide zu 1.2.3-Triazinen

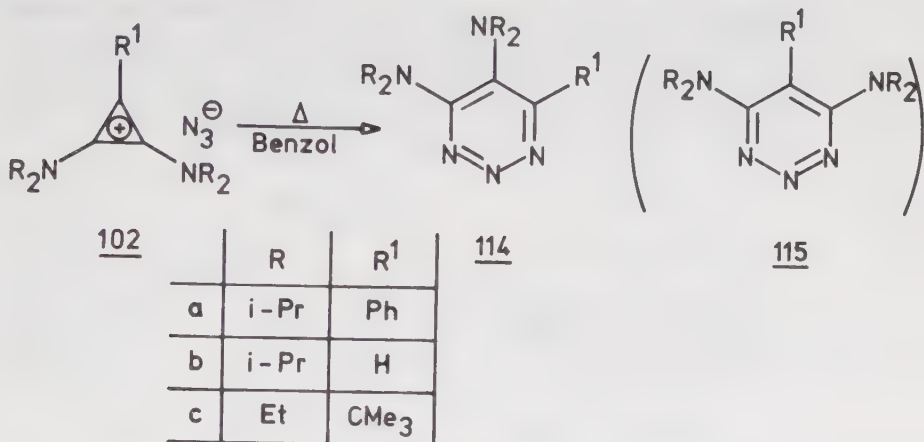
Bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren werden die Azido-cyclopropene durch Erhitzen in Dimethylformamid ⁸²⁾ oder Xylol ⁷⁹⁾ zu den entsprechenden 1.2.3-Triazinen umgelagert. In speziellen Fällen gelingt die Umlagerung auch in Methanol ⁸²⁾ oder in Methylenchlorid ⁸¹⁾. Bei den ionogen vorliegenden Amino-cyclopropenylum-aziden haben sich Benzol oder Toluol als Lösungsmittel am besten bewährt.

Die Tris-(dialkylamino)-cyclopropenylum-azide 102a, 102b und 102c benötigen die Temperatur des siedenden Toluols (110°C), die Reaktionsdauer beträgt 5-15 Stdn. Die Triazine 113 entstehen in 50-70% Ausbeute.

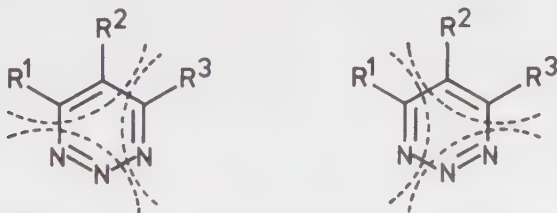


Die Bis-(dialkylamino)-cyclopropenylum-azide 102e, 102f und 102d gehen die Umlagerung schon bei tieferen Temperaturen ein. Fünf-stündiges Erhitzen in Benzol liefert die Triazine 114 in 60-90%

Ausbeute. Die isomeren Triazine 115 können dabei nicht nachgewiesen werden.

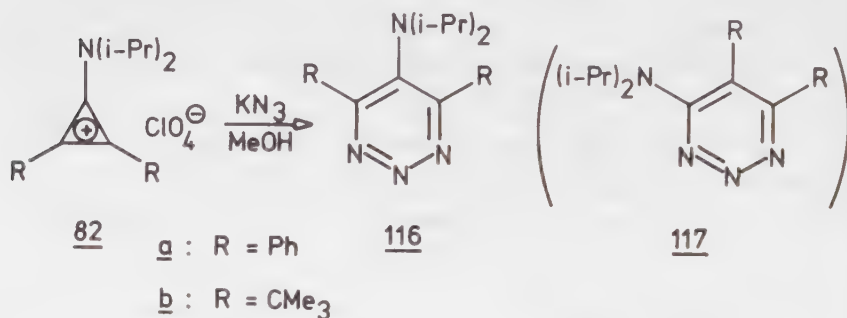


Die Strukturzuordnung basiert auf den PMR-Spektren und auf den Massenspektren. Bei den letzteren führt der Hauptzerfallsweg zur Bildung von Stickstoff, Acetylen und Nitrilen.

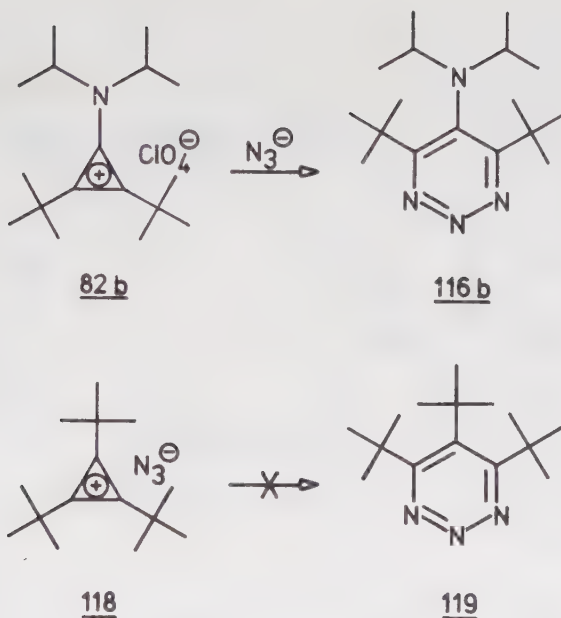


Für $R^1=R^3 \neq R^2$ kann im Massenspektrum nur ein Acetylen auftreten. Ist hingegen $R^1=R^2 \neq R^3$, so sind zwei verschiedene Acetylene als Fragmente zu erwarten. Die tatsächlich beobachteten Fragmente entsprechen jeweils einem dieser Zerfallsmuster.

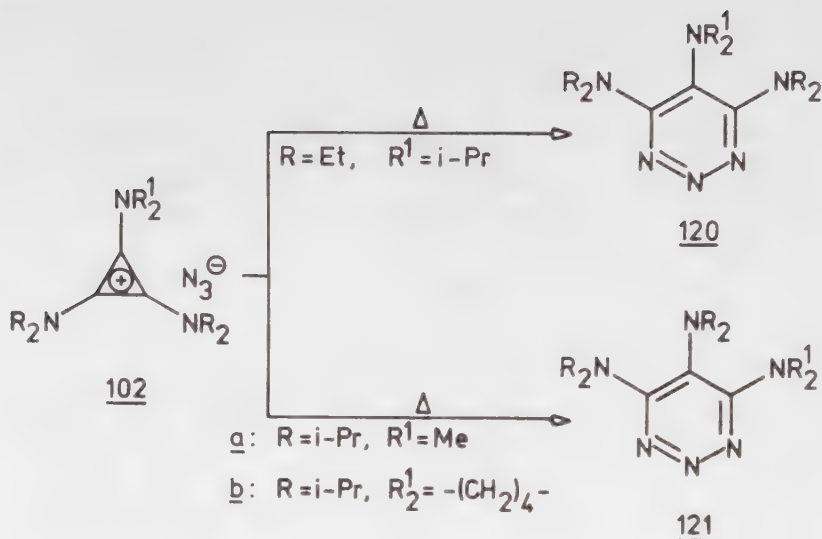
Die Monoamino-cyclopropenylum-perchlorate 82a und 82b geben bereits bei der Umsetzung mit Kaliumazid in Methanol bei Raumtemperatur die 1.2.3-Triazine 116 in nahezu quantitativen Ausbeuten. Wie bereits oben erwähnt, können hierbei die Cyclopropenylum-azide 103 nicht isoliert werden. Auch bei diesen Umsetzungen waren die isomeren Triazine 117 nicht nachzuweisen.



Die sehr milden Bedingungen und die ausgezeichneten Ausbeuten bei der Herstellung des 5-Diisopropylamino-4,6-di-(tert.-butyl)-1,2,3-triazins 116b überraschen umso mehr, als Curci und Lucchini⁹⁰⁾ aus dem sterisch ähnlich anspruchsvollen Tri-tert.-butyl-cyclopropenylum-azid 118 kein entsprechendes 1,2,3-Triazin 119 durch thermische Umlagerung gewinnen konnten. Die Gründe für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten werden weiter unten aufgezeigt.



Wie die Bildung der Triazine 114 und 116 zeigt, erscheint bei allen Triazinen eine Dialkylaminogruppe in der 5-Position. Das zeigt, daß die Umlagerung der Amino-cyclopropenylium-azide durch den Donoreffekt der Amino-gruppe bestimmt wird. Um auch einen etwaigen sterischen Einfluß der Substituenten bei der Produktbildung untersuchen zu können, wurden die Tris-(dialkylamino)-cyclopropenylium-azide 102g, 102h und 102i in Toluol erhitzt. Das Resultat war eine ebenso strenge sterische Kontrolle der Umlagerung. Nur die Triazine 120 und 121 konnten nachgewiesen werden; in ihnen ist die 5-Position vom sterisch anspruchsvollsten Substituenten besetzt.



Zusätzliche Aussagen über den Mechanismus der Umlagerung erwarteten wir uns von der Umsetzung des Tris-dimethylamino-cyclopropenyl-cation-chlorids 122 ⁸⁴⁾ mit Silberdiazooessigsäureethylester ⁹¹⁾. Bei dieser Reaktion entsteht das Pyridazin 124 in guter Ausbeute. Die Zwischenstufe 123, die aufgrund der Arbeit von Masamune und Mitarbeitern ¹¹⁾ angenommen werden kann, läßt sich unter den gewählten Bedingungen (Ether, 0°C) nicht nachweisen.

Die physikalischen Eigenschaften der 1.2.3-Triazine 113, 114, 116, 120 und 121 sowie des Pyridazins 124 sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

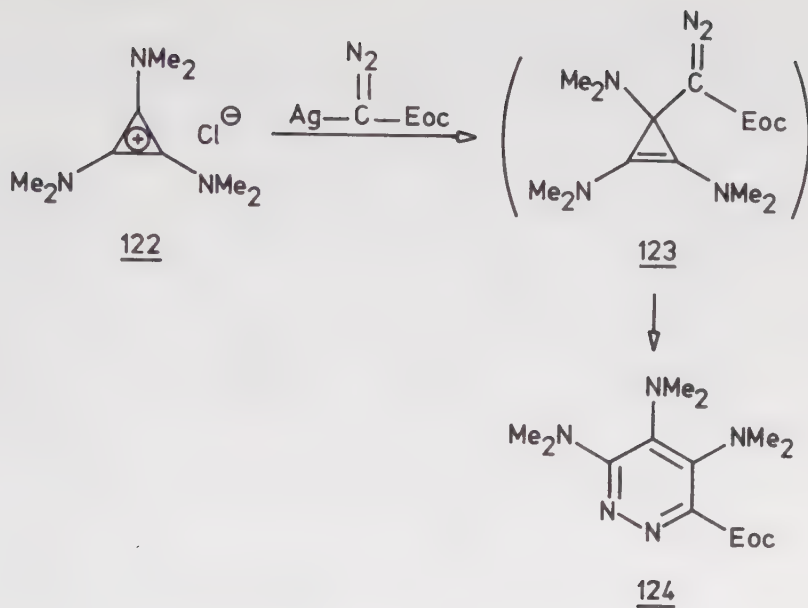


Tabelle 9 Physikalische Daten von 113, 114, 116, 120, 121, 124

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>113a</u>	140-143	1505 1360 1108	352	1.95 (12H, m) 3.05 (4H, m) 3.55 (8H, m)
<u>113b</u>	Sdp. 140-145 10 ⁻³ Torr	1495(Film) 1215 1065	350	1.05 (6H, t) 1.10 (12H, t) 3.33 (4H, q) 3.44 (8H, q)
<u>113c</u>	91-93	1450 1273 1125	358	1.13 (12H, d) 1.33 (24H, d) 4.10 (6H, m)

Tabelle 9 Fortsetzung

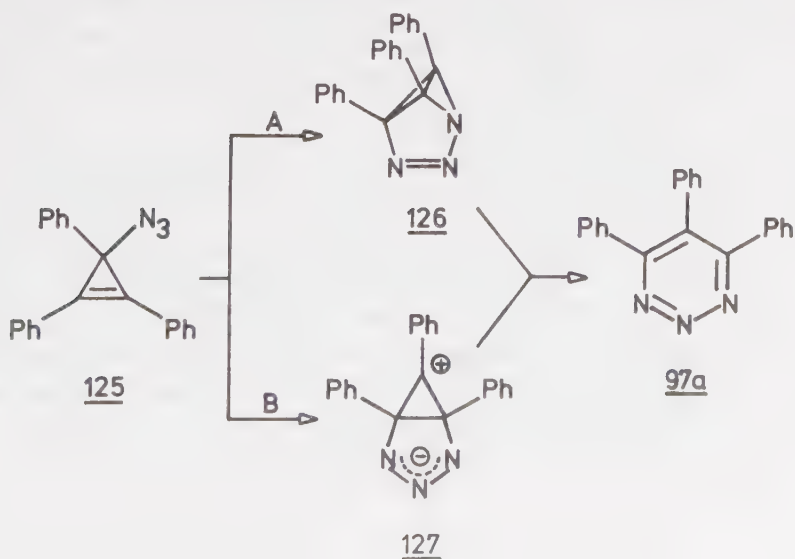
Verb.	Schmp. °C	IR (Ker) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>114a</u>	96-98	1495 990 705	274 Schulter bei 382	0.90 (12H, d) 1.50 (12H, d) 3.40 (2H, h) 4.80 (2H, h) 7.40 (5H, s)
<u>114b</u>	97-100	1520 1332 975	269 Schulter bei 350	1.10 (12H, d) 1.40 (12H, d) 3.74 (2H, h) 4.75 (2H, h) 8.25 (1H, s)
<u>114c</u>	30-31	1485 1445 1158	367	1.03 (6H, t) 1.15 (6H, t) 1.53 (9H, s) 3.20 (4H, q) 3.50 (4H, q)
<u>116a</u>	186-188	1475 1100 780	374	0.87 (12H, d) 3.43 (2H, h) 7.60 (10H, m)
<u>116b</u>	71-72	1485 1300 1180	343	1.06 (12H, d) 1.60 (18H, s) 3.80 (2H, h)
<u>120</u>	Öl	1500(Film) 1435 1305	-	1.06 (12H, t) 1.17 (12H, d) 3.50 (8H, q) 3.66 (2H, h)
<u>121a</u>	Öl	1475(Film) 1290 1033	360	1.16 (12H, d) 1.41 (12H, d) 2.90 (6H, s) 3.80 (2H, h) 4.31 (2H, h)

Tabelle 9 Fortsetzung

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>121b</u>	Öl	1480(Film) 1270 1065	-	1.15 (12H, d) 1.35 (12H, d) 1.90 (4H, m) 3.63 (6H, m) 4.10 (2H, h)
<u>124</u>	Öl	1745(Film) 1530 1205	-	1.40 (3H, t) 2.73 (6H, s) 2.87 (6H, s) 2.93 (6H, s) 4.43 (2H, q)

3.4. Mechanismus der Bildung der 1.2.3-Triazine aus
Cyclopropenylumaziden

Chandros und Smolinsky ⁷⁹⁾ stellen für die Bildung des Triphenyl-
triazins 97a zwei Möglichkeiten (A und B) zur Diskussion.



Weg A führt über ein Triazabenzvalen 126, Weg B über eine zwitterionische Zwischenstufe 127, die durch den intramolekularen elektrophilen Angriff des N-3 der Azidgruppe von 125 auf die CC-Doppelbindung im Cyclopropen gebildet werden könnte.

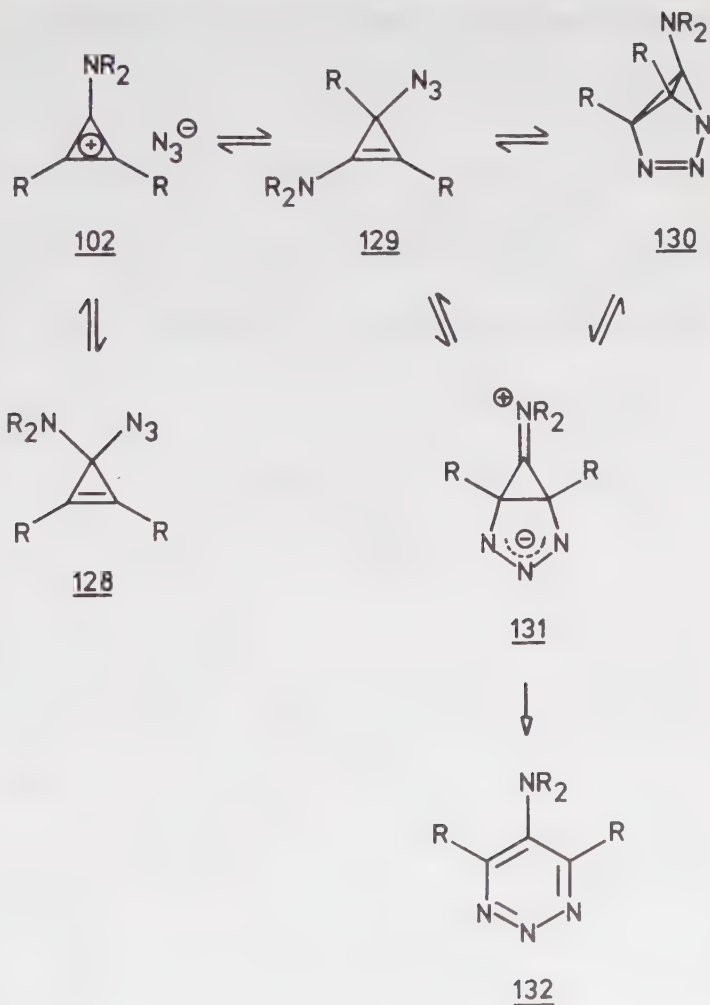
In unserem Falle muß der Reaktionsmechanismus folgende drei Befunde erklären:

- a) Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien,
- b) die elektronische Kontrolle bei der Substituentenverteilung,
- c) die sterische Kontrolle bei der Substituentenverteilung.

Der erste Schritt der Reaktion dürfte die reversible Bildung der Azidocyclopropene 128 und 129 aus den Cyclopropenylumaziden 102 sein. Die Aktivierungsenergien dieser Addition sind, wenn man einmal annimmt, daß die Energien der Azidocyclopropene nicht wesentlich voneinander verschieden sind, umso größer, je tiefer das Cyclopropenylumsystem energetisch liegt. Besonders gut stabilisiert sind triaminosubstituierte und auch noch diamino-substituierte Cyclopropenylumsalze, wie das ionogene Vorliegen der Azide 102 verdeutlicht. Monoaminocyclopropenylumazide sind bereits so reaktiv, daß sie nicht mehr isoliert werden konnten. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen passen qualitativ gut zu diesem Bild. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht also wahrscheinlich in der Bildung der Azidocyclopropene.

Aus mono- und diaminosubstituierten Cyclopropenylumaziden sowie den Triaminocyclopropenylumaziden 102h, 102g, 102i sind jeweils zwei isomere Azidocyclopropene (128 und 129) zu erwarten ⁸²⁾. Da in allen Fällen einheitliche Triazine gebildet wurden, kann der Angriff des Azidions auf die Aminocyclopropenylumsalze nicht für die Anordnung der Substituenten in den 1.2.3-Triazinen verantwortlich sein. (Die Bildung von 128 sollte aufgrund der Ladungsverteilung rascher ablaufen als die von 129.)

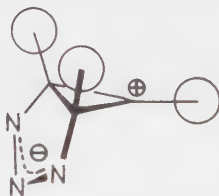
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und der produktbestimmende Schritt können also nicht identisch sein.



Azide geben als 1.3-Dipole besonders leicht mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen Cycloadditionen⁹²⁾. Von den beiden isomeren Azidocyclopropenen sollte also **129** schneller als **128** die

intramolekulare 1.3-dipolare Cycloaddition eingehen.

Der Dipol 131 kann durch die Heterolyse einer CN-Eindung im Benzvalen 130 oder direkt aus 129 durch einen elektrophilen Angriff der Azidgruppe auf die Enaminfunktion als Zwischenstufe gebildet werden. Für die Substituentenverteilung in den 1.2.3-Triazinen liefert 130 keine Information, eine ausreichende Erklärung gibt aber 131: der Substituent, der am besten Kationen zu stabilisieren vermag, - in unserem Falle eine Dialkylaminofunktion - nimmt die 5-Position ein. Betrachtet man die sterischen Verhältnisse im Dipol 131, so kann man am Modell leicht erkennen, daß die 5-Position einem großen Substituenten den größten Raum zur Verfügung stellen kann.



Die sterische Hinderung in den 1.2.3-Triazinen selbst, die für große Substituenten in 5-Position erheblich sein sollte, spielt für die Produktbildung offensichtlich keine Rolle.

Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus steht auch die Umsetzung von 122 mit Silberdiazooessigester.

Zusammenfassend kann man für die Triazinbildung aus Cyclopropenyliumaziden folgende Regeln aufstellen:

- 1) Der Substituent, der am wirkungsvollsten Kationen zu stabilisieren vermag, nimmt im 1.2.3-Triazin die 5-Position ein.
- 2) Bei etwa gleich stark ausgeprägten Donoreigenschaften der Substituenten kommt die sterische Kontrolle zum Zuge: der sterisch

anspruchsvollste Rest besetzt die 5-Position.

- 3) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist im Falle der Amino-cyclopropenyliumazide der nukleophile Angriff des Azidanions auf das Cyclopropenyliumkation, also die Bildung der Azidocyclopropene.

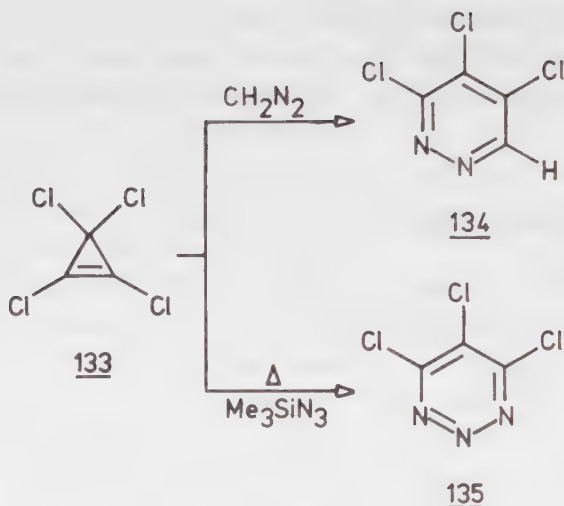
3.5. Herstellung von Trihalogen-1.2.3-triazinen

Wie man aus den vorliegenden Ergebnissen ersehen kann, ist die Synthese von 1.2.3-Triazinen, die in 4- und 6-Position mit Donorresten und in 5-Stellung mit einem Akzeptorrest substituiert sind, aus Cyclopropenyliumaziden nicht zu erreichen.

Umsetzungen von Trihalogen-1.2.3-triazinen mit Nukleophilen wie Alkoholen, Aminen und Mercaptanen sollten das gewünschte Substituentenmuster in den 1.2.3-Triazinen zugänglich machen. Monocyclische Trihalogen-1.2.3-triazine mußten, da bisher unbekannt, allerdings zuerst synthetisiert werden.

Versuchte man die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen 133 mit Natriumazid in Acetonitril oder Dimethylformamid, so trat sofort eine kräftige Gasentwicklung ein. Aus den dunkel gefärbten Reaktionsmischungen ließ sich kein definiertes Produkt abtrennen. Nicht anders verlief die Reaktion von Trichlor-cyclopropenylium-tetrachloraluminat mit Natriumazid.

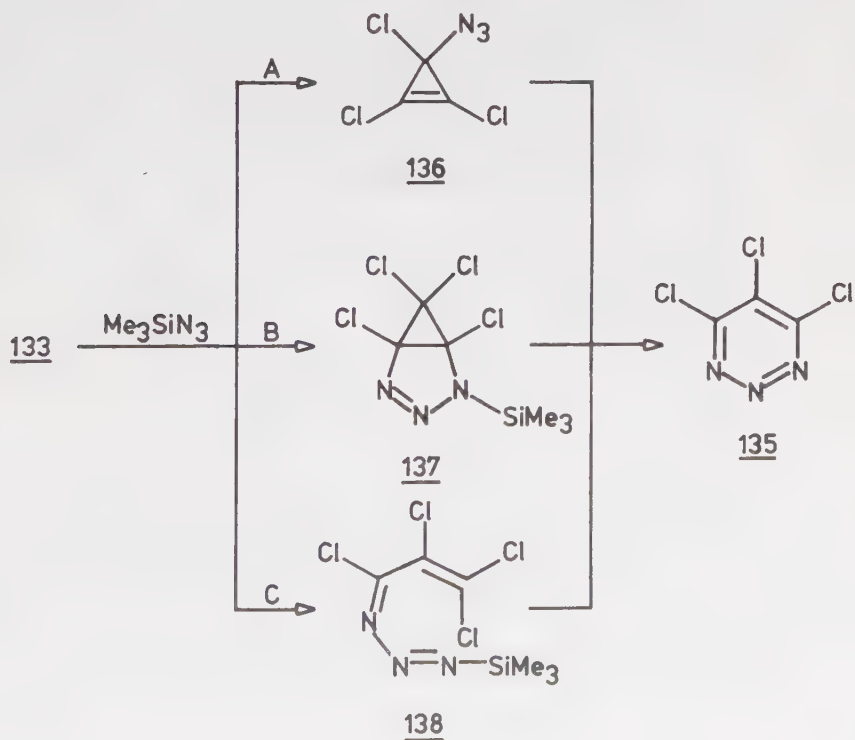
Aus Tetrachlorcyclopropen 133 und Diazomethan ist das Trichlorpyridazin 134 erhältlich ⁹³⁾. Der analoge Versuch, aus Stickstoffwasserstoffsäure und 133 das Trichlortriazin 135 zu bekommen, scheiterte. Zum Erfolg führte jedoch die Verwendung von Trimethylsilylazid ⁹⁴⁾ anstelle der niedrig siedenden und explosiven Stickstoffwasserstoffsäure.



Variation der Lösungsmittel zeigte, daß die Reaktion in polaren Solventien wie Dimethylformamid oder Acetonitril bereits bei Raumtemperatur abläuft, jedoch einen anderen Verlauf nimmt und kein Trichlortriazin **135** liefert. In den unpolaren Lösungsmitteln Hexan, Cyclohexan, Toluol und Benzol entstand **135** in geringeren Ausbeuten. Das beste Ergebnis wurde durch Erhitzen der beiden Reaktanten ohne Lösungsmittel auf 80-90°C erzielt. Auch die Verwendung von Tributylstannylazid⁹⁵⁾ ist möglich; die Ausbeuten sind dabei allerdings schlechter.

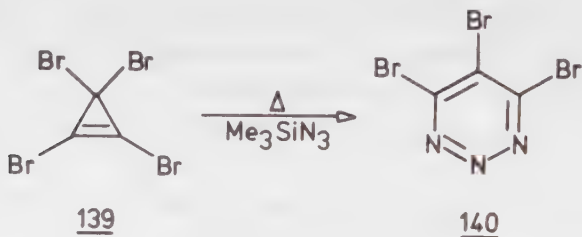
Für die Bildung von **135** können drei Mechanismen angegeben werden. Der Weg A entspricht dem im Kapitel 3.4. besprochenen Mechanismus. Der Weg B führt in einer 1.3-dipolaren Cycloaddition über den Bicyclus **137** und nachfolgender Abspaltung von Trimethylchlorsilan und Aromatisierung zu **135**.

Einen dem Weg B entsprechenden Mechanismus schlägt Cohen ⁹³⁾ für die Bildung des Pyridazins 134 vor. Aufgrund unserer experimentellen Ergebnisse läßt sich keiner der beiden Wege ausschließen, wenngleich das Mißlingen der Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Natriumazid, die gemäß Weg A ebenfalls zum Ziele führen sollte, den Weg B etwas wahrscheinlicher macht. Für den Weg C spricht das Verhalten von Aminocyclopropenen ⁹⁶⁾ und Cyclopropen-Fo-Komplexen ⁹⁷⁾ gegenüber Elektrophilen.



Mit dem 4.5.6-Trichlor-1.2.3-triazin 135 ist das dritte und letzte der möglichen isomeren Trichlortriazine hergestellt worden.

In genau derselben Weise ist das Tribromtriazin 140 aus Tetrabromcyclopropen 139 ⁹⁸⁾ und Trimethylsilylazid erhältlich.



Die physikalischen Eigenschaften der beiden Triazine 135 und 140 sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10 Physikalische Daten von 135 und 140

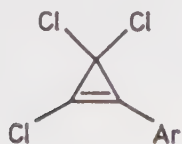
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm
<u>135</u>	110-112	1455 1288 1050 825	238 Schultern bei 285 und 317
<u>140</u>	204-206	1432 1250 1200 1020 770	226 Schultern bei 255 und 291

3.6. Weitere Syntheseveruche mit Trimethylsilylazid und Cyclopropenen

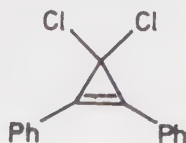
Der Erfolg bei der Synthese der Trihalogentriazine weckte die Hoffnung, daß auch andere 3.3-Dihalogenocyclopropene mit Trimethylsilylazid entsprechende 1.2.3-Triazine liefern könnten.

Von diesen Umsetzungen waren außerdem Informationen über den Mechanismus der Reaktion zu erwarten.

Beim Erhitzen der Cyclopropene 141⁹⁹⁾ und 142⁷²⁾ mit Trimethylsilylazid trat jedoch Gasentwicklung auf. Kristalline Anteile waren nach Abkühlen der dunklen Reaktionsmischungen nicht zu entdecken. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Benzol und Ether) waren in allen drei Fällen eine Vielzahl von Produkten zu beobachten.

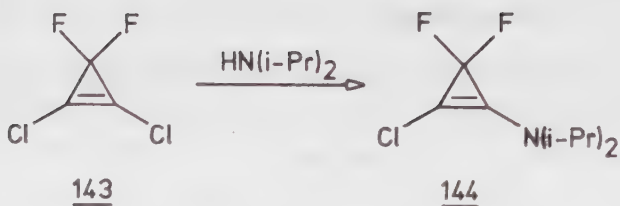


141 a: Ar = Ph
 b: Ar = Mesityl



142

Das Cyclopropen 143¹⁰⁰⁾ ließ sich selbst bei seinem Siedepunkt nicht mit Trimethylsilylazid umsetzen. Aus 143 und Diisopropylamin ist aber das cyclische Enamin 144 zu erhalten (physikalische Daten siehe Tabelle 11), der erste potentielle Vertreter von Mono-amino-dihalogen-cyclopropenylumsalzen.



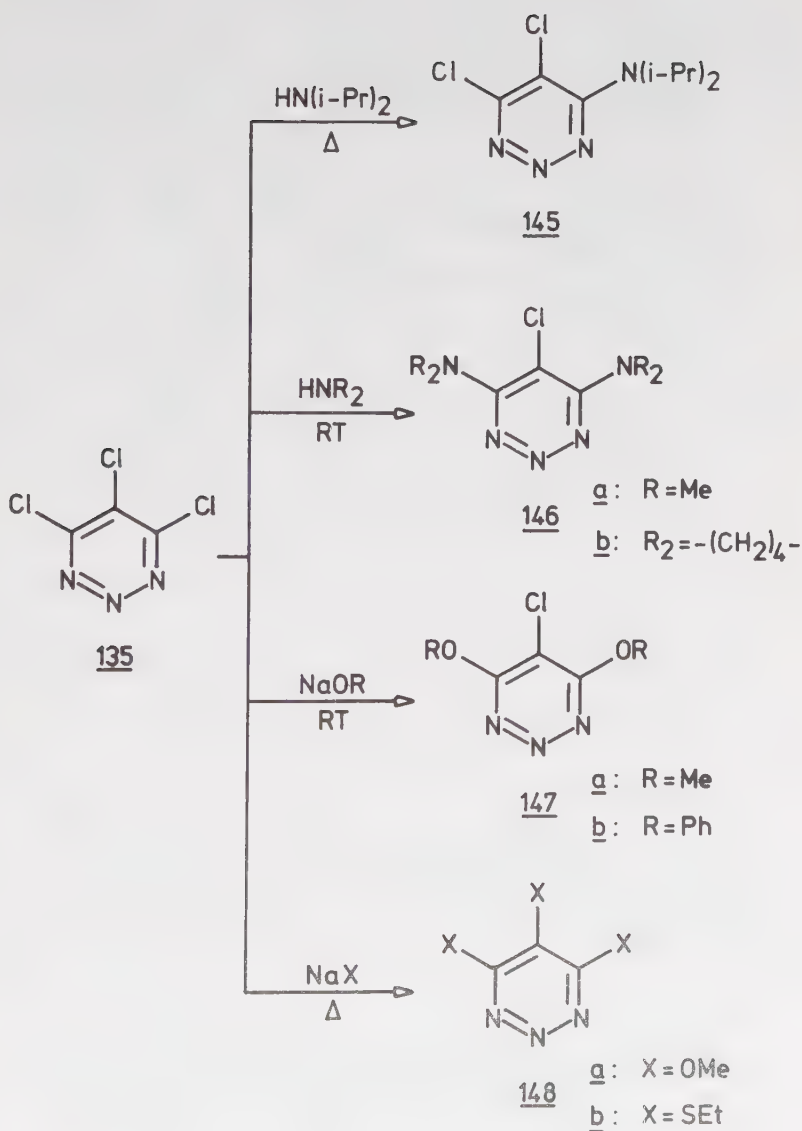
Auch die Umsetzung des Diisopropylamino-cyclopropens 144 mit Trimethylsilylazid führte zu einem nicht auftrennbaren, dunkel gefärbten Reaktionsgemisch.

Tabelle 11 Physikalische Eigenschaften von 144

Verb.	Sdp. °C/Torr	IR (Film) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>126</u>	80-84/13	1825 1300 1270 990	310	1.27 (12H,d) 3.47 (2H,h)

3.7. Reaktionen der Trihalogen-1.2.3-triazine mit Nukleophilen

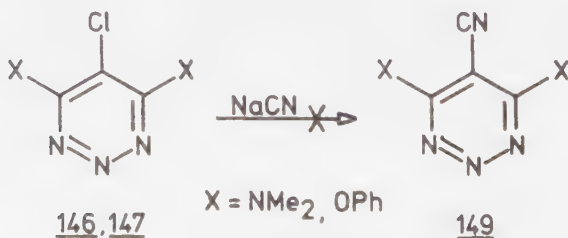
Die Reaktivität der einzelnen Zentren der Trihalogen-1.2.3-triazine gegenüber Nukleophilen sollte ähnlich wie beim bereits bekannten Trichlor-1.2.4-triazin ¹⁰¹⁾ bestimmt werden von der relativen Stabilität der intermediären σ-Komplexe. Demnach ist Reaktion bevorzugt in 4(6)-Position zu erwarten. Das Experiment bestätigt diese Erwartung.



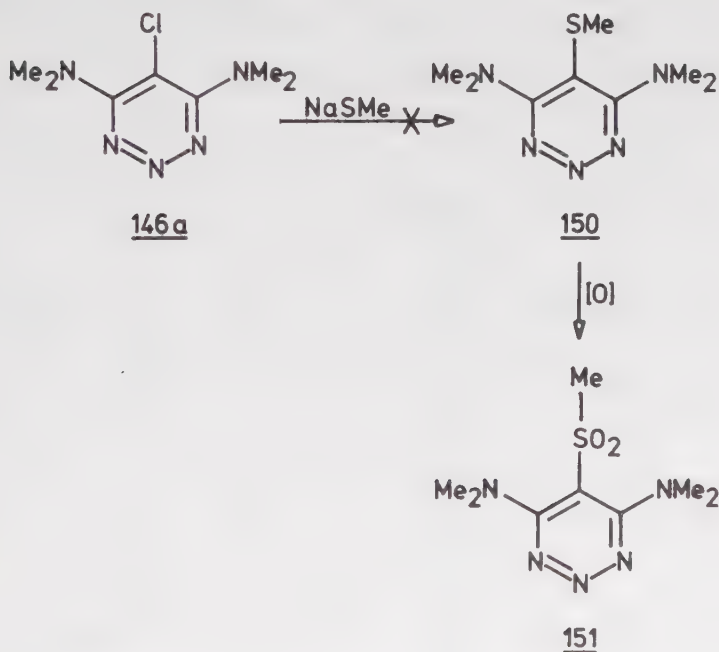
Die Umsetzung mit Diisopropylamin führt zum 4-Diisopropylamino-5,6-dichlor-1.2.3-triazin 145. Die sterisch weniger behinderten Amine Dimethylamin und Pyrrolidin liefern ebenso wie Phenolat und Methanolat die 4,6-disubstituierten Derivate 146 und 147. Durch Erhitzen von 135 mit Natriummethanolat oder Natriumthioethanolat lassen sich auch die trisubstituierten 1.2.3-Triazine 148 herstellen.

Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen sind fast immer nahezu quantitativ. Nur die Verbindung 145 wurde in etwa 40% Ausbeute als gelbes, zähes Öl erhalten, das auch nach mehrfachem Chromatographieren keine korrekte Elementaranalyse lieferte. Ebenfalls nicht analysenrein konnte das Triazin 147a erhalten werden, da es stets mit dem Trimethoxitriazin 148a verunreinigt ist und von dieser Verbindung nicht vollständig abzutrennen war.

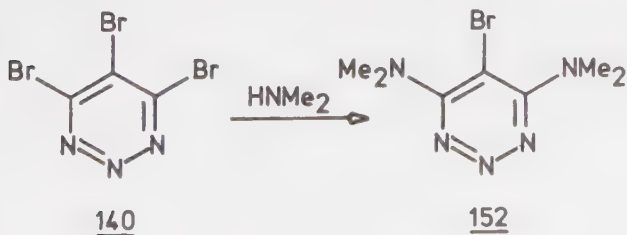
Die Triazine 146 und 147 besitzen im Hinblick auf die Synthese Donor-Akzeptor-stabilsierter Azete das erforderliche Substituentenmuster der Donorreste. Um noch einen Akzeptorrest in die 5-Position einzuführen, wurde die Umsetzung mit Natriumcyanid versucht, allerdings sowohl in Dimethylformamid als auch in Dimethylsulfoxid ohne Erfolg. Auch der Versuch, durch Verwendung von Kupfercyanid in Dimethylformamid oder Ether ¹⁰²⁾ über einen radikalischen Prozeß zu den Triazinen 149 zu gelangen, scheiterte. Die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurück-erhalten.



Eine weitere Möglichkeit, in die 5-Position einen Akzeptor einzubauen, bestand in der Umsetzung von 146a mit Natriumthiomethanolat und nachfolgender Oxidation des Sulfids 150 zum Sulfon 151. Doch selbst mit Mercaptid gelang der Austausch des Chloratoms nicht.



Auch die Reaktivität des 5-Bromtriazinderivats 152, das aus Tri-bromtriazin und Dimethylamin erhältlich ist, reicht für die Umsetzungen mit Natriumcyanid, Kupfercyanid und Mercaptid nicht aus.



Eine Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen 145-152 gibt die Tabelle 12.

Tabelle 12 Physikalische Daten von 145, 146, 147, 148, 152

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>145</u>	Öl	1530 (Film) 995	-	1.50 (12H, d) 4.20 (2H, h)
<u>146a</u>	106-108	1550 1427 1097	267	3.27 (12H, s)
<u>146b</u>	155-158	1550 1340 1110	267	1.97 (8H, m) 3.80 (8H, m)
<u>147a</u>	-	1555 1325 1125	-	4.30 (6H, s)
<u>147b</u>	188-191	1532 1482 1310 1188	235	7.30 (10H, m)
<u>148a</u>	115-117	1553 1325 1130 980	259	4.20 (6H, s) 4.10 (3H, s)
<u>148b</u>	40-43	1450 1194 820	276	1.23 (3H, t) 1.44 (6H, t) 3.00 (2H, q) 3.33 (4H, q)
<u>152</u>	106-108	1550 1425 1090	272	3.25 (12H, s)

3.8. Versuche zur Reduktion der Trihalogen-1.2.3-triazine

Mit der Synthese der Trihalogen-1.2.3-triazine eröffnete sich die Aussicht, den Grundkörper, das 1.2.3-Triazin, durch Reduktion in die Hand zu bekommen.

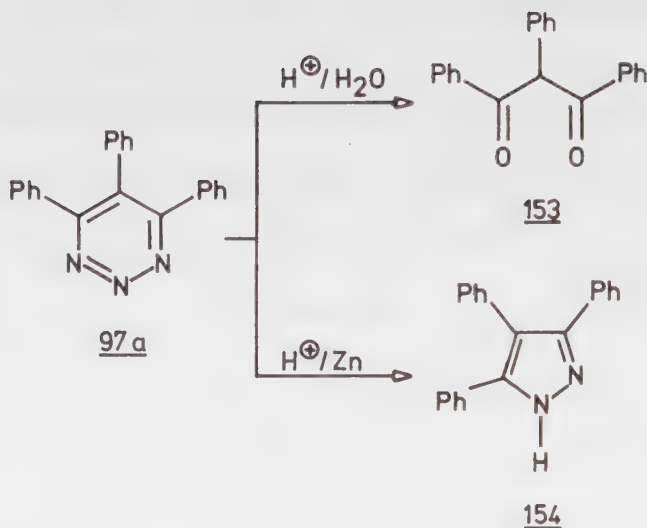
Als ein besonders mildes Reduktionsmittel bot sich Tributylzinnhydrid ¹⁰³⁾ an. Nach eintägigem Erhitzen in Benzol war keine Reaktion mit 135 zu beobachten. Das wesentlich reaktivere Lithium-aluminiumhydrid hingegen führte ähnlich wie im Falle der Reduktion von Cyanurchlorid ¹⁰⁴⁾ zur vollständigen Zerstörung des Triazin-gerüsts, selbst wenn man bei -78°C arbeitete. Mit Natriumborhydrid und Lithium-tri-tert-butoxi-aluminiumhydrid entstanden schmutzig gefärbte Reaktionsgemische, die noch Ausgangsprodukte enthielten. Reduzierte Produkte ließen sich PMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Einwirkung von Triphenylphosphin und Wasser ließ 135 und auch das Tribromtriazin 140 unverändert.

4. Reaktionen der 1.2.3-Triazine

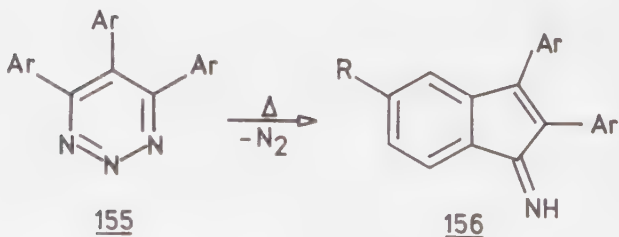
4.1. Allgemeines

Die Chemie der monocyclischen 1.2.3-Triazine ist wenig untersucht. Chandros und Smolinsky ⁷⁹⁾ beschreiben die saure Hydrolyse des Triphenyltriazins 97a zum Propandion 153, seine Reduktion zum Pyrazol 136 und die photochemische Zersetzung zu Tolan, Benzonitril und Stickstoff.

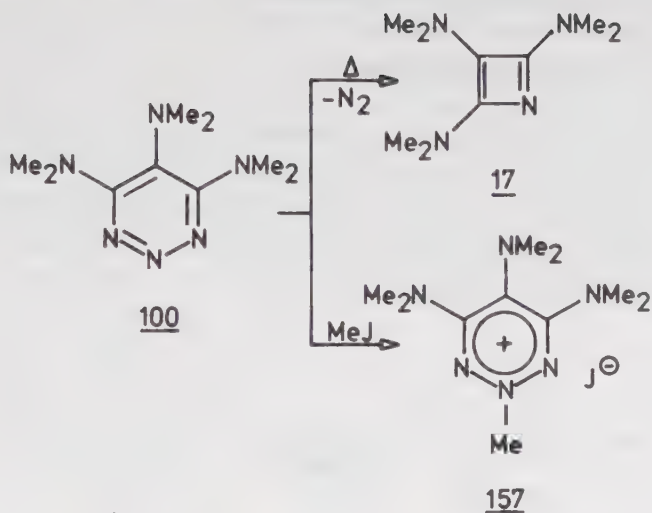
Die analoge Art der Zersetzung fanden Closs und Harrison ⁸¹⁾ beim Trimethyltriazin 97b: Thermolyse und Photolyse führten zu Butin-2 und Acetonitril.



Einen anderen Verlauf der Thermolyse beobachteten Neunhoeffer und Mitarbeiter ¹⁰⁵⁾. Aus Triaryltriazinen 155 erhielten sie bei über $250^\circ C$ neben geringen Mengen an Acetylenen und Nitrilen die 2.3-Diaryl-indenonimine 156.

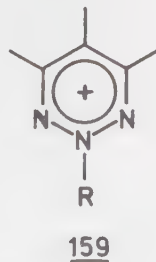
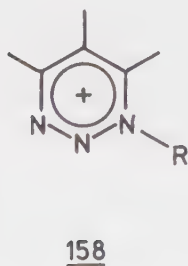


Wiederum anders verläuft die Thermolyse des Triaminotriazins 100. Neben Bis-(dimethylamino)-acetylen und Dimethylcyanamid wurde das Azet 17 ²³⁾ isoliert. Einwirkung von Methyljodid auf 100 führt zum 2-Methyl-triazinium-jodid 157 ⁸⁴⁾.



Auch bei der Umsetzung von 4-Amino-benzotriazinen mit Alkyljodiden erhielten Stevens und Stevens ¹⁰⁶⁾ 2-Alkyl-benzotriaziniumsalze.

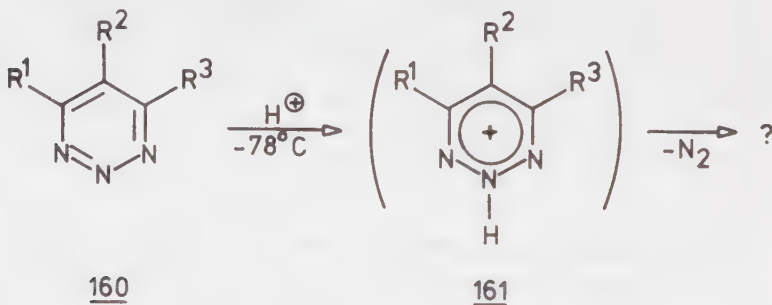
Setzt man die Salzbildung bei den Triazinen der Bildung von σ -Komplexen bei der elektrophilen aromatischen Substitution gleich, dann ist eher die Bildung der Triaziniumsalze **158** als die der Verbindungen **159** zu erwarten.



4.2. Umsetzungen mit Elektrophilen

4.2.1. Protonierungsversuche

Die Protonierung von 1.2.3-Triazinen war aus zwei Gründen interessant. Sie sollte erstens ein Modell für den Ablauf thermodynamisch kontrollierter Reaktionen von Triazinen mit Säuren sein und zweitens sollte sie eventuell N-protonierte Azete nach Abspaltung von Stickstoff zugänglich machen.

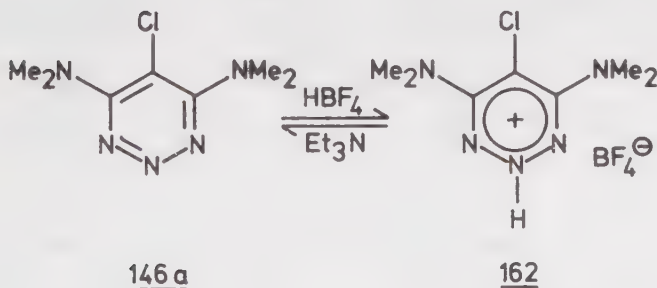


	R ¹	R ²	R ³
a	NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂
b			
c	NEt ₂	NEt ₂	CMe ₃
d	CMe ₃	N(i-Pr) ₂	CMe ₃
e	Ph	N(i-Pr) ₂	Ph

Führt man die Protonierung der Triazine 160 mit etherische Tetrafluorborwasserstoffsäure bei -78°C durch, so deuten die PMR-Spektren auf eine Protonierung in 2-Position hin, wie durch Ver-

gleich mit den PMR-Spektren der später besprochenen alkylierten Produkte festzustellen ist. Bereits nach wenigen Minuten werden die Lösungen unter Stickstoffabspaltung schwarz und die PMR-Spektren unübersichtlich. Definierte Produkte ließen sich nicht isolieren.

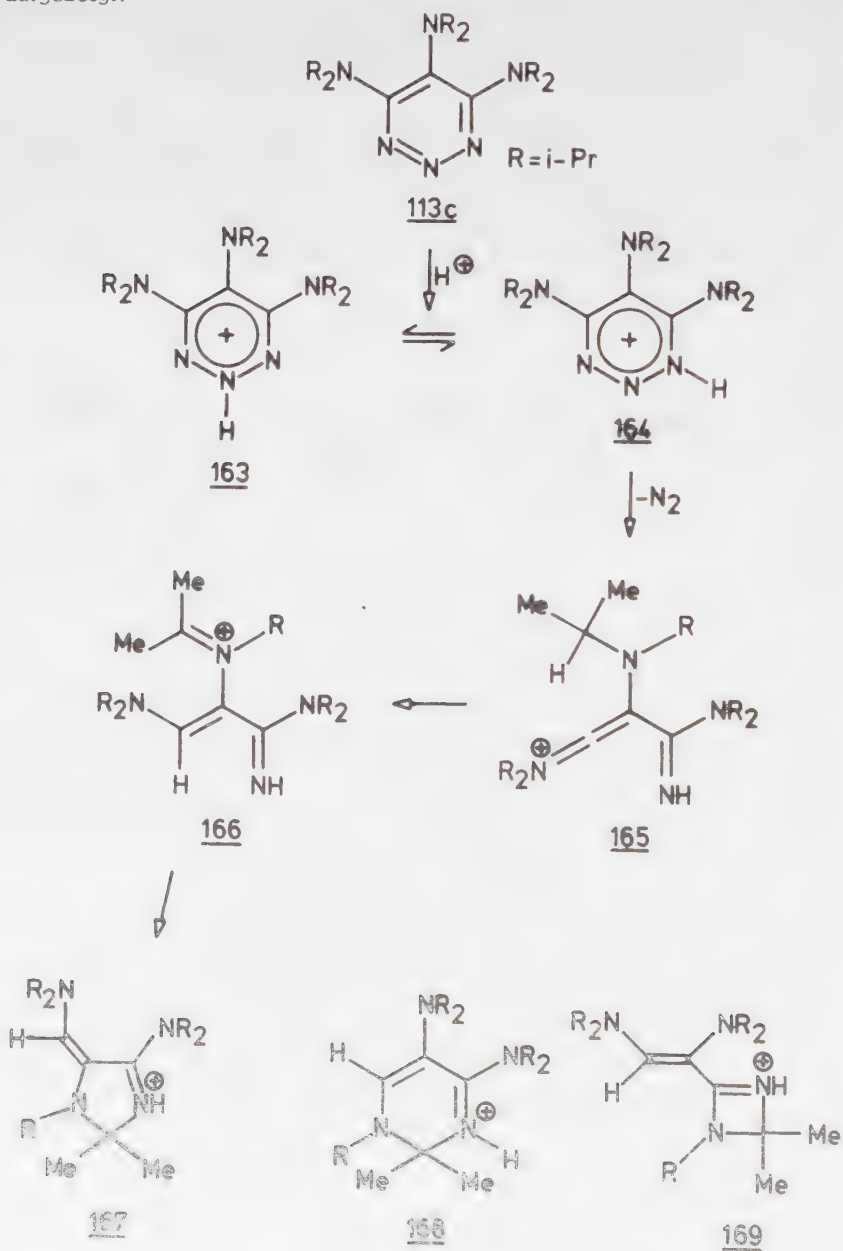
Ein anderes Verhalten zeigt das Triazin 146a. Hier läßt sich das Salz 162 isolieren, obwohl keine Dialkylaminofunktion für die Stabilisierung einer partiell positiven Ladung in der 5-Position zur Verfügung steht. Die Deprotonierung von 162 mit Triethylamin liefert 146a zurück.



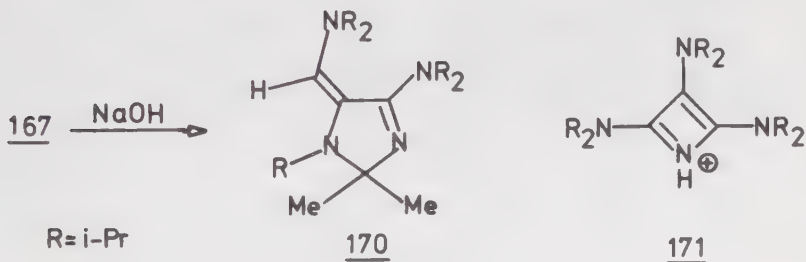
Ein Grund für die Stabilität von 162 und für die Instabilität der protonierten Triazine 161 dürfte in sterischen Gegebenheiten zu suchen sein. Die sterische Hinderung der Substituenten in den protonierten Triazinen 161 ist besonders groß, weil die Dialkylaminoreste in 5-Position die koplanare Einstellung zum Triazinring anstreben¹⁰⁷⁾.

Die Protonierung des Triazins 113c führt unter den Bedingungen zu einem orangenen Niederschlag, dessen Farbe beim langsamen Erwärmen ab -20°C unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung allmählich verblaßt. Es resultiert in hoher Ausbeute ein salzartiges Produkt, für das die Struktur 167 vorgeschlagen wird. Ein möglicher

Mechanismus für die Eildung von 167 sei im folgenden Schema aufgezeigt.

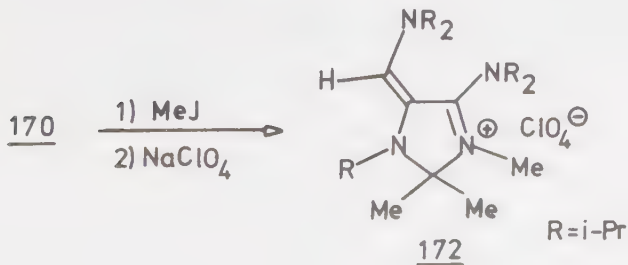


Zwei weitere Strukturmöglichkeiten (168 und 169) sind aufgrund des PMR-Spektrums weniger wahrscheinlich. Die Behandlung von 167 mit wässriger Natronlauge liefert eine Verbindung (170), die unter diesen Bedingungen nicht weiter hydrolysiert wird. Damit ist die Struktur 171 für das Reaktionsprodukt mit Sicherheit auszuschließen, da von einem Triaminoazet eine extreme Wasserempfindlichkeit zu erwarten ist.



Aus den genannten sterischen Gründen stellt sich beim Erwärmen ein Gleichgewicht ein zwischen den beiden Triaziniumsalzen 163 und 164. Aus dem letztgenannten Salz kann nun Stickstoff abgespalten werden unter Bildung des Ketenimoniumsalzes 165. Das Salz 166 kann durch 1.4-Verschiebung im Sinne einer Wagner-Meerwein-Umlagerung aus 165 entstehen. Der intramolekulare nukleophile Angriff der Amidfunktion auf das Carbeniumion in 166 liefert dann das cyclische Salz 167.

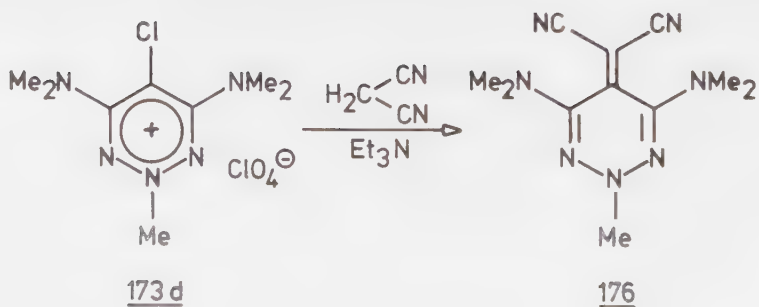
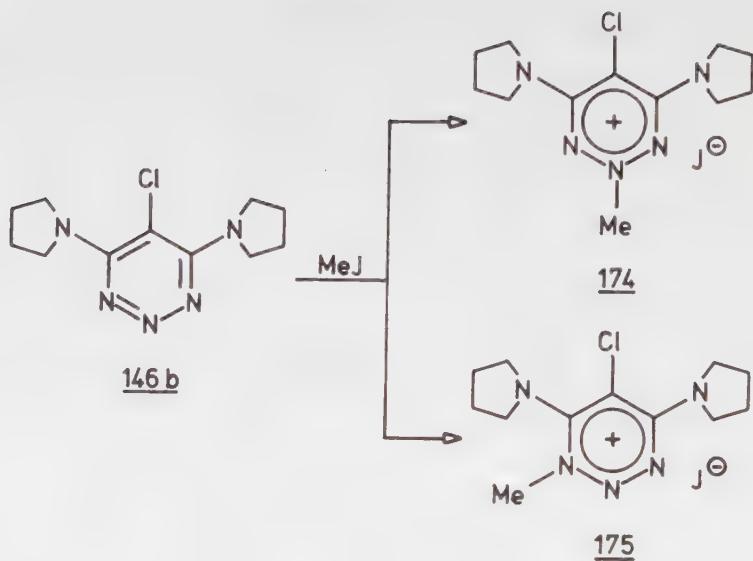
Die Umsetzung von 170 mit Methyljodid liefert ein Salz, das als Perchlorat 172 isoliert wurde.



Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen 162, 167, 170 und 172 sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13 Physikalische Daten der Verbindungen 162-172

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>162</u>	159-160	1580 1080	369	3.33 (12H, s) 10.20 (1H, s)
<u>167</u>	112-118	1635 1585 1280 1065	321	1.00 (6H, d) 1.20 (12H, d) 1.37 (12H, d) 1.43 (6H, s) 3.40 (1H, h) 4.20 (4H, h) 6.77 (1H, s) 7.00 (1H, s)
<u>170</u>	60-63	1645 1570 1260	297	1.00 (6H, d) 1.10 (12H, d) 1.27 (12H, d) 1.33 (6H, s) 3.93 (5H, m) 5.93 (1H, s)
<u>172</u>	195-203	1630 1553 1300 1085	351	1.00 (6H, d) 1.25 (12H, d) 1.47 (12H, d) 1.56 (6H, s) 3.23 (3H, s) 3.65 (5H, m) 7.00 (1H, s)



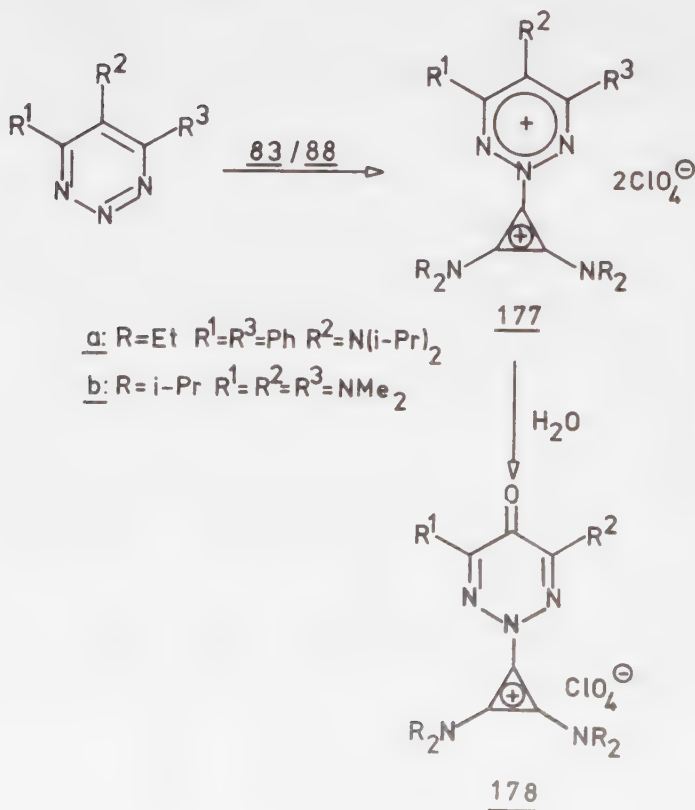
Die physikalischen Eigenschaften der Triazininiumsalze **173** und der Verbindung **176** sind in der Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14 Physikalische Daten von 173a-e und von 176

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>173a</u>	126-128	1530 1445 1325	456	1.97 (12H, m) 3.33 (8H, m) 3.70 (4H, m) 4.42 (3H, s)
<u>173b</u>	236-239	1500 1442 1373	470	1.30 (24H, d) 1.45 (12H, d) 3.63 (4H, h) 5.13 (2H, h) 4.30 (3H, s)
<u>173c</u>	147-149	1510 1440 1305	458	1.33 (12H, t) 1.40 (12H, d) 3.41 (8H, q) 4.49 (3H, s) 4.61 (2H, h)
<u>173d</u>	151-154	1570 1423	425	3.53 (12H, s) 4.57 (3H, s)
<u>173e</u>	198-201	1545 1307 1130	395	1.37 (12H, d) 1.56 (12H, d) 3.76 (2H, h) 4.64 (2H, h) 4.54 (3H, s) 8.43 (1H, s)
<u>176</u>	184-187	1475 1505 1392 1282	484	2.87 (12H, s) 4.07 (3H, s)

4.2.3. Reaktionen mit Chlor-bis-(dialkylamino)-cyclopropenylum-perchloraten

Während die Perchlorate 83 und 88 mit sekundären Aminen nur unter energischeren Bedingungen reagieren, geben sie mit den Aminotriazinen 100 und 116a bereits bei Raumtemperatur rotviolette, kristallisierte Produkte, bei denen es sich um die Dikationen 177 handelt. Dafür sprechen die spektralen Daten (siehe Tabelle 15) und die Elementaranalysen.



Die Hydrolyse von 177 ergibt die gelben bis orangen Cyclopropenylumperchlorate 178 (physikalische Eigenschaften siehe Tabelle 15). Es ist bemerkenswert, daß bei der Hydrolyse das Triaziniumsystem und nicht das Cyclopropenylumsystem angegriffen wird.

Das Perchlorat 178b erhält man auch aus dem Triazin 146a durch Umsetzung mit 88 und nachfolgender Hydrolyse des orangenen Di-kations 179.

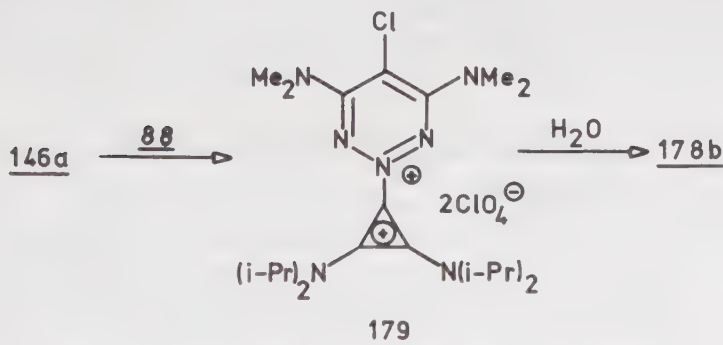


Tabelle 15 Physikalische Daten von 177 und 178

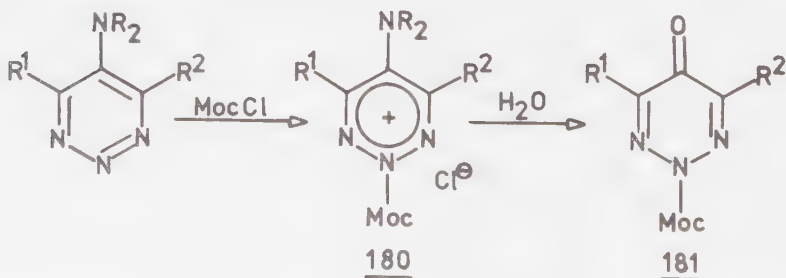
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>177a</u>	208-210	1925 1620 1090	442	1.23 (12H, d) 1.40 (12H, t) 3.73 (8H, m) 4.63 (2H, h) 7.65 (10H, m)
<u>177b</u>	217-219	1930 1565 1350 1085	533	1.53 (24H, d) 3.07 (12H, s) 3.87 (6H, s) 4.40 (4H, h)

Tabelle 15 Fortsetzung

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>178a</u>	222-225	1970 1620 1080	327	1.47 (12H, t) 3.73 (8H, m) 7.75 (10H, m)
<u>178b</u>	208-211	1940 1620 1560 1090	417	1.50 (24H, d) 3.10 (12H, s) 4.30 (4H, h)

4.2.4. Reaktionen mit Chlorameisensäuremethylester und mit Pikrylchlorid

Außer mit Methyljodid und den Chlorcyclopropenylumverbindungen 83 und 88 können die 1.2.3-Triazine auch mit Chlorameisensäuremethylester zu den roten Salzen 180 umgesetzt werden, auf deren Isolierung allerdings verzichtet wurde. Aus der Tatsache, daß aus den Salzen 180 durch Hydrolyse die Triazinone 181 gebildet werden, lassen sich Rückschlüsse auf die Position der Substituenten in den eingesetzten Triazinen bilden. Die spektroskopisch bestimmten Strukturen der Triazine konnten auf diese Weise bestätigt werden.

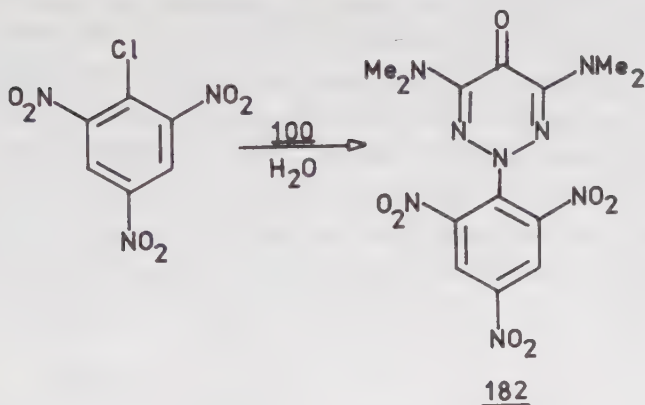


a: R=i-Pr R¹=N(i-Pr)₂ R²=Ph

b: R=i-Pr R¹=N(i-Pr)₂ R²=NMe₂

c: R=i-Pr R¹=R²=NEt₂

Die Umsetzung des Triazins 100 mit Pikrylchlorid verläuft analog.



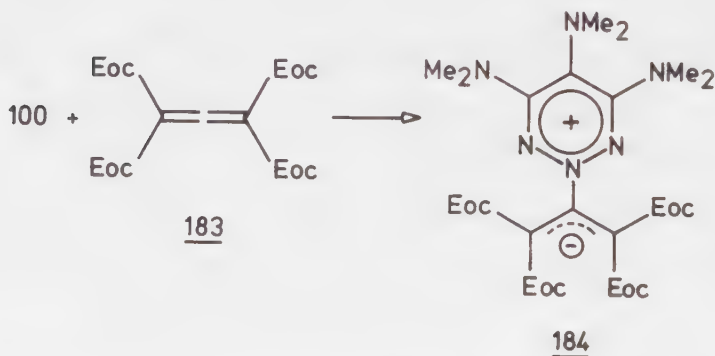
Die physikalischen Daten der Triazinone 181 und 182 sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16 Physikalische Eigenschaften von 181 und 182

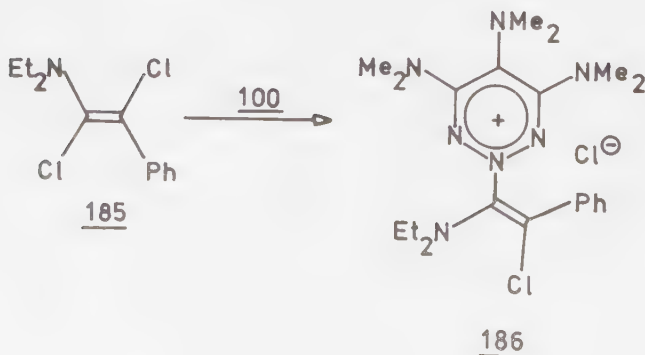
Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>181a</u>	138-140	1785 1630 1540 1250	402	1.42 (12H, d) 4.10 (3H, s) 4.48 (2H, h) 7.40 (5H, m)
<u>181b</u>	88-90	1758 1620 1515 1270	433	1.36 (12H, d) 3.07 (6H, s) 4.03 (3H, s) 4.07 (2H, h)
<u>181c</u>	Öl	1770 (Film) 1630 1280	436	1.20 (12H, t) 3.55 (8H, q) 4.02 (3H, s)
<u>182</u>	174-176	1602 1540 1340	546	2.97 (12H, s) 8.24 (2H, s)

4.2.5. Cycloadditionen

Im Rahmen von Versuchen, Cycloadditionen mit den Amino-1.2.3-triazinen durchzuführen, zeigte Diphenylketen keine Reaktion und Tetracyanethylen sowie Acetylendicarbonsäuredimethylester lieferten nicht auftrennbare Produktgemische. Dagegen fiel bei der Umsetzung von 100 mit dem Allen 183 ¹⁰⁸⁾ in Diethylether ein rostroter Niederschlag aus, der nach Trocknung bereits analysenrein war. Aufgrund der Elementaranalyse und des PMR-Spektrums (siehe Tabelle 17) dürfte es sich um ein 1:1-Addukt, dem Dipol 184, handeln.



Ebenfalls keine Cycloaddition, sondern lediglich eine Addition, gab das Enamin 185 ¹⁰⁹⁾ mit dem Triazin 100.



Das Chlorid 186 fiel bei der Umsetzung in Ether in Form roter Blättchen aus (physikalische Eigenschaften siehe Tabelle 17).

Tabelle 17 Physikalische Daten der Verbindungen 184 und 186

Verb.	Schmp. °C	IR (KBr) cm ⁻¹	UV (CH ₂ Cl ₂) λ max nm	PMR (CDCl ₃) δ
<u>184</u>	124-127	1720 1640 1525 1190 1170	460	1.10 (12H, t) 2.80 (12H, s) 3.60 (6H, s) 4.03 (8H, q)
<u>186</u>	89-95	1627 1580 1520 1270	481	1.30 (6H, t) 2.80 (12H, s) 3.30 (4H, q) 3.70 (6H, s) 7.10 (5H, m)

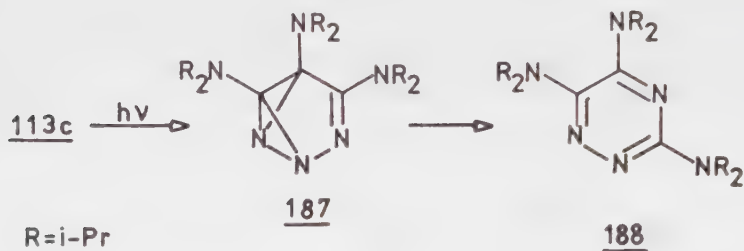
4.3. Photolyseversuche

Die photochemische Abspaltung von Stickstoff aus den 1.2.3-Triazinen stellt einen möglichen Weg zu Azeten dar. Voraussetzung dafür ist, daß die Azete photochemisch stabiler sind als die Triazine.

Die IR- und PMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsgemische zeigte, daß die Bestrahlung der Triazine 113b, 113c, 114 und 116 bei Raumtemperatur zur Bildung von Nitrilen und Acetylenen führt. Photochemisch induzierte Fragmentierungen verhinderten auch den direkten spektroskopischen Nachweis von Azeten bei Herstellungsversuchen aus Oxazinonen in der Matrix ^{110) 111)}.

Rees und Mitarbeiter ¹¹²⁾ gelang vor kurzem die Synthese eines Benzazets durch Photolyse eines Benzotriazins bei -80°C in Tetrahydrofuran. Bei den monocyclischen Aminotriazinen führte auch

diese Methode nicht zum Erfolg. Die Triazine 113 und 116 wurden hierbei in Nitrile und Acetylene gespalten. Bei der Verbindung 113c wurde außerdem eine Isomerisierung zum 1.2.4-Triazin 188 beobachtet. Eine plausible Zwischenstufe stellt das Triazabenzvalen 187 dar.



Der Strukturvorschlag 188 ergibt sich aus dem Massenspektrum (Molekulargewicht 378) und aus dem PMR-Spektrum (Protonensignale von drei verschiedenen Diisopropylaminogruppen). Analoge photochemische Isomerisierungen sind von Pyridinen und Diazinen bekannt geworden ¹¹³⁾.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Geräte

Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian)

(Alle PMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen)

IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Hersteller Perkin-Elmer)

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RQP 20C (Hersteller C. Zeiss)

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Reaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampe (Hersteller Gräntzel)

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften ^{114) 115)}.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1) N-Tosyl-N'.N'-diethyl-diazo-malonsäureethylester-amidin (42a)

Zur Lösung von 1 g 40a (5.9 mmol) in 10 ml Ether wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 1.15 g Tosylazid (5.9 mmol) in 5 ml Ether getropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung. Nach 30 Min. wurde 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf 0°C kristallisierte eine gelbe Substanz aus, die aus Ether umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.0 g (92%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 94-96°C

$C_{16}H_{22}N_4O_4S$	Ber.	C	52.44	H	6.05	N	15.29
(366.44)	Gef.	C	52.35	H	6.05	N	14.75

2) N-Tosyl-N'.N'-diethyl-diazo-phenylacetamidin (42b)

Zur Lösung von 1 g 40b (5.8 mmol) in 10 ml Ether wurde die Lösung von 1.03 g Tosylazid (5.8 mmol) in 10 ml Ether langsam bei Raumtemperatur getropft. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückgebliebene, rote Öl wurde durch Säulenchromatographie (Laufmittel Ether) gereinigt. Daraufhin kristallisierten rote Nadelchen aus.

Ausbeute: 1.75 g (82%). Kleine, rote Nadeln, Schmp. 84-87°C

$C_{19}H_{22}N_4O_2S$	Ber.	C	61.60	H	5.98	N	15.13
(370.54)	Gef.	C	61.67	H	6.25	N	14.68

3) N-Cyano-N',N'-diethyl-diazo-malonsäureethylester-amidin (43)

Zur Lösung von 0.5 g 40a (2.95 mmol) in 5 ml Acetonitril wurden 35 ml einer 0.08 molaren Lösung von Cyanazid in Acetonitril bei Raumtemperatur getropft und die Mischung anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das durch zweimalige Säulenchromatographie (Laufmittel Ether) gereinigt wurde.

Ausbeute: 0.52 g (79%). Zähes, gelbes Öl

$C_{10}H_{15}N_5O_2$	Ber.	C	50.62	H	6.35	N	29.52
(237.26)	Gef.	C	50.56	H	6.49	N	30.10

4) 1-Phenyl-5-diethylamino-1.2.3-triazol-carbonsäure-4-ethylester (44a)

3 g 40a (17.7 mmol) und 2.1 g Phenylazid (17.7 mmol) wurden 15 Stdn. in 20 ml Benzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Darauf wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der rötliche Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Ether) gereinigt.

Ausbeute: 3.6 g (71%). Blaßgelbes Öl

$C_{15}H_{20}N_4O_2$	Ber.	C	62.49	H	6.99	N	19.43
(288.34)	Gef.	C	62.35	H	7.22	N	18.76

5) 1-(4-Nitrophenyl)-5-diethylamino-1.2.3-triazol-carbonsäure-4-ethylester (44b)

1 g 40a (5.9 mmol) und 0.97 g 4-Nitrophenylazid (5.9 mmol) wurden in 10 ml Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückgebliebene breiige Roh-

produkt wurde aus Ether/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.6 g (81%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 68-70°C

$C_{15}H_{19}N_5O_4$	Ber.	C	54.05	H	5.74	N	21.01
(333.35)	Gef.	C	53.99	H	5.72	N	21.54

6) N-Tosyl-N'.N'-diethyl-triphenylphosphoranylidenedhydrazono-malonsäureethylester-amidin (45a)

366 mg 42a (1 mmol) und 786 mg Triphenylphosphin (3 mmol) wurden in 5 ml Chloroform gelöst und 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nun wurde Ether bis zur ersten Trübung zugegeben und auf 0°C abgekühlt, wobei lange, farblose Nadeln ausfielen. Sie wurden aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 485 mg (78%). Farblose Nadeln, Schmp. 164-166°C

$C_{34}H_{37}N_4O_4P S$	Ber.	C	64.95	H	5.93	N	8.91
(628.72)	Gef.	C	64.36	H	5.82	N	8.72

7) N-Tosyl-N'.N'-diethyl-triphenylphosphoranylidenedhydrazono-phenylacetamidin (45b)

Vorschrift analog zu 6)

Ansatz: 370 mg 42b (1 mmol)

786 mg Triphenylphosphin (3 mmol)

5 ml Chloroform

Der erhaltene Feststoff wurde aus Chloroform/Ether/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 450 mg (71%). Farblose Nadeln, Schmp. 191-193°C

$C_{37}H_{37}N_4O_2P S$	Ber.	C	70.23	H	5.89	N	8.85
(632.75)	Gef.	C	70.25	H	5.83	N	9.01

8) N-Cyano-N'.N'-diethyl-triphenylphosphoranylidenedhydrazono-
malonsäureethylester-amidin (45c)

Vorschrift analog zu 6)

Ansatz: 237 mg 43 (1 mmol)

786 mg Triphenylphosphin (3 mmol)

5 ml Chloroform

Das Rohprodukt wurde aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 410 mg (82%). Lange, farblose Nadeln, Schmp. 130-132°C

$C_{28}H_{30}N_5O_2P$	Ber.	C 67.32	H 6.05	N 14.05
(499.55)	Gef.	C 67.25	H 6.14	N 14.06

9) N-(4-Tolylsulfinyl)-N'.N'-diethyl-mesoxalsäureethylester-amidin
(54)

1 g 42a (2.7 mmol) wurden in 180 ml Ether gelöst und bei -50°C in einem Quarzdewargefäß unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstroms 40 Min. der Photolyse ausgesetzt. Die Intensität der gelben Farbe der Lösung nahm während dieser Zeit ständig zu. Nach Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer blieb ein gelbes Öl zurück, das nach säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel Ether) kristallisierte.

Ausbeute: 570 mg (63%). Gelbe Stäbchen, Schmp. 81-83°C

$C_{16}H_{22}N_2O_4S$	Ber.	C 56.79	H 6.55	N 8.28
(338.44)	Gef.	C 56.82	H 6.64	N 8.10

10) N-Tosyl-N'.N'-diethyl-acrylsäureamidin (60)

1 g 58 (3.25 mmol) wurde in 15 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde eine Spatelspitze Silberperchlorat (bzw. Wismut-3-Nitrat) zugegeben und die Mischung kräftig gerührt. Das Ende der katalytischen Zersetzung zeigte das Nachlassen der Gasentwicklung an. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein farbloser Feststoff zurück, der in wenig Methylenchlorid aufgenommen wurde. Bei Zugabe von Ether bis zur ersten Trübung und Abkühlen auf 0°C fielen farblose Blättchen aus.

Ausbeute: 530 mg (58%). Farblose Blättchen, Schmp. 98-100°C

$C_{14}H_{20}N_2O_2S$	Ber.	C	59.97	H	7.19	N	9.99
(280.38)	Gef.	C	60.07	H	7.16	N	9.76

11) 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-4-ethylester-5-methylester (65)

2.5 g 64 (14.4 mmol) und 2.6 g Phenylazid (21.8 mmol) wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wurden vorsichtig 350 mg Natriumhydrid (14.4 mmol) zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurden 50 ml Wasser und 100 ml Ether zugegeben, schwach angesäuert, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das überschüssige Phenylazid durch Säulenchromatographie (Laufmittel Benzol) abgetrennt. Das restliche Öl wurde in Ether gelöst und mit Triethylamin versetzt, worauf das Ammoniumsalz des unverbrauchten Oxalessigesters sich als Öl absetzte. Nun wurde dekantiert und das ölige Produkt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Methylenchlorid) gereinigt.

Ausbeute: 650 mg (15%). Eiaßgelbes Öl

$C_{13}H_{13}N_3O_4$	Ber.	C	56.72	H	4.76	N	15.27
(275.26)	Gef.	C	56.90	H	5.08	N	13.84

12) 1-(4-Dimethylaminophenyl)-4,5-bis-trifluormethyl-1,2,3-triazol
(66)

In die auf -78°C abgekühlte Lösung von 4.0 g 4-Dimethylaminophenyl-azid (24.7 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran wurden 4.4 g Hexafluorbutin-2 (27.2 mmol) geleitet. Darauf wurde unter einem Trockeneiskühler 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 7.0 g (87%). Farblose Nadeln, Schmp. $83-85^{\circ}\text{C}$

$C_{12}H_{10}N_4F_6$	Ber.	C	44.45	H	3.11	N	17.28
(324.22)	Gef.	C	44.67	H	3.04	N	17.17

13) 1,4-Diphenyl-1,4-dihydropyrazin-tetracarbonsäure-2,3,5,6-
tetramethylester (69) und
Indol-dicarbonsäure-2,3-dimethylester (70)

2.5 g 63 (9.6 mmol) wurden in einer Quarzapparatur in 400 ml Benzol bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung photolysiert. Durch die nachfolgende säulenchromatographische Aufarbeitung wurden zwei Produkte isoliert (Laufmittel Benzol/Essigester 4:1):

a) das Dihydropyrazin 69

Ausbeute: 0.7 g (31%). Orange Nadeln, Schmp. $172-173^{\circ}\text{C}$

$C_{24}H_{22}N_2O_8$	Ber.	C	61.83	H	4.76	N	6.01
(466.42)	Gef.	C	61.94	H	4.64	N	6.03

b) das Indol 70

Ausbeute: 1.0 g (43%). Farblose Nadeln, Schmp. 111-114°C

$C_{12}H_{11}NO_4$	Ber.	C	61.83	H	4.76	N	6.01
(233.21)	Gef.	C	62.16	H	5.05	N	6.01

14) Indol-dicarbonsäure-2-methylester-3-ethylester (73)

0.5 g 65 (1.8 mmol) wurden in 800 ml Benzol analog Versuch 13) bestrahlt. Das anfallende farblose Öl konnte auch durch mehrfaches Chromatographieren (Laufmittel Benzol/Essigester 4:1) nicht analysenrein erhalten werden. Es wurde spektroskopisch untersucht. Ausbeute: 0.42 g (Rohprodukt) (95%). Farbloses Öl
Molekulargewicht (massenspektroskopisch): 247

15) 2,3-Eis-trifluormethyl-5-(dimethylamino)-indol (75)

Vorschrift analog zu 13)

Ansatz: 0.5 g 66 (1.55 mmol)

230 ml Ether

Ausbeute: 0.35 g (77%). Farblose Nadeln, Schmp. 146-148°C
(aus Methylenchlorid/Pentan)

$C_{12}H_{10}N_2F_6$	Ber.	C	48.66	H	3.40	N	9.46
(296.21)	Gef.	C	48.87	H	3.35	N	9.50

16) Diisopropylamino-diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat (82a)

Zu 5.0 g 80a (24.3 mmol) in 30 ml Methylenchlorid wurden bei 0°C langsam 3.0 g Thionylchlorid (25.1 mmol) getropft und die Mischung 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurden vorsichtig 8.0 g Diisopropylamin (79 mmol) zugetropft, und man säuerte mit 35% Perchlorsäure bis zur stark sauren Reaktion an. Danach wurde 4 mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Methylenchlorid-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Benzol/Ethanol 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 7.4 g (80%). Farblose Kristalle, Schmp. 247-250°C

$C_{21}H_{24}N O_4Cl$	Ber.	C	64.69	H	6.20	N	3.59
(389.88)	Gef.	C	64.97	H	6.29	N	3.58

17) Diisopropylamino-di-(tert.-butyl)-cyclopropenylium-perchlorat (82b)

Vorschrift analog zu 16)

Ansatz: 8.0 g 80b (48 mmol)

6.0 g Thionylchlorid (50 mmol)

9.0 g Diisopropylamin (89 mmol)

Ausbeute: 14.0 g (85%). Farblose Blättchen, Schmp. 284-286°C
(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_{17}H_{32}N O_4Cl$	Ber.	C	58.36	H	9.22	N	4.00
(349.90)	Gef.	C	58.62	H	9.46	N	3.91

18) Tris-(diethylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (84)

17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) wurden in 150 ml Methy-

lenchlorid gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 60 g Diethylamin (825 mmol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 1 Tag unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C wurde vorsichtig mit 35% Perchlorsäure bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuert, 4 mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt und die Methylenchlorid-Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Rohprodukt, ein rotes Öl, für weitere Umsetzungen verwendet.

Ausbeute: 34 g (Rohprodukt) (98%). Rotes Öl

19) Tripyrrolidino-cyclopropenylium-perchlorat (85a)

Vorschrift analog zu 18)

Ansatz: 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol)

43 g Pyrrolidin (610 mmol)

Ausbeute: 28.0 g (81%). Farblose Nadeln, Schmp. 115-116°C

(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_{15}H_{24}N_3O_4Cl$	Ber.	C	52.09	H	6.99	N	12.15
(345.83)	Gef.	C	51.92	H	7.07	N	12.10

20) Tris-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (85b)

Zur auf 0°C abgekühlten Lösung von 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) in 150 ml Methylenchlorid wurden langsam 80 g Diisopropylamin (790 mmol) getropft. Danach wurde 30 Min. bei Raum-

temperatur gerührt und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Zugabe von weiteren 80 g Diisopropylamin (790 mmol) wurde im Autoklaven 1 Stde. auf 150°C erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 35% Perchlorsäure angesäuert, 4 mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein rotes Öl, das für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde.

Ausbeute: 32.5 g (Rohprodukt) (75%). Rotes Öl

21) Bis-(diisopropylamino)-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat (87)

Zu 7.8 g Benzol (100 mmol) und 13.3 g Aluminiumtrichlorid (100 mmol) in 50 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C unter Umrühren die Lösung von 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) in 50 ml Methylenchlorid langsam getropft. Nach der Zugabe wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte. Dann wurde erneut auf 0°C abgekühlt und langsam die Lösung von 60 g Diisopropylamin (590 mmol) in 50 ml Methylenchlorid zugegetropft. Nach dem Kochen unter Rückfluß über Nacht wurde mit einem Eisbad abgekühlt, 60 ml Wasser zugegeben und mit 40 ml 70% Perchlorsäure angesäuert. Nach viermaligem Ausschütteln mit je 200 ml Wasser wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Zugabe von Ether ausgefällt. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Ether. Ausbeute: 24.5 g (59%). Farblose Nadeln, Schmp. 227-229°C

$C_{21}H_{33}N_2O_4Cl$	Ber.	C	61.08	H	8.05	N	6.78
(412.95)	Cef.	C	60.71	H	8.04	N	6.55

22) Bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylum-perchlorat (89)

a) 1.1 g 88 (3 mmol) wurden in 15 ml Ether aufgeschlämmt und bei -78°C mit 4 ml einer 1.5 molaren Lösung von tert.-Butyllithium in Pentan versetzt. Danach ließ man unter starkem Umrühren erwärmen, hydrolysierte mit 10 ml Wasser, verdünnte mit 20 ml Methylenchlorid und säuerte mit 35% Perchlorsäure an. Nach viermaligem Ausschütteln mit je 50 ml Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Produkt mit Ether ausgefällt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 600 mg (60%). Farblose Blättchen, Schmp. $204-206^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$	Ber.	C	53.48	H	8.68	N	8.32
(336.80)	Gef.	C	53.68	H	8.67	N	8.16

b) 1.1 g 88 (3 mmol) wurden zusammen mit 786 mg Triphenylphosphin (3 mmol) in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen Wasser gegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde mit Ether ausgefällt und wie oben umkristallisiert.

Ausbeute: 900 mg (90%).

23) Bis-(diethylamino)-(tert.-butyl)-cyclopropenylum-perchlorat (91)

1.55 g 83 (5 mmol) wurden zur etherischen Grignard-Lösung, hergestellt aus 240 mg Magnesium (10 mmol) und 926 mg tert.-Butylchlorid (10 mmol) in 10 ml Ether, gegeben. Dann erhitzte man unter kräftigem Umrühren 2 Stdn. zum Sieden, hydrolysierte mit 30 ml

Wasser, verdünnte mit 50 ml Methylenchlorid und säuerte mit 70% Perchlorsäure an. Daraufhin wurde 4 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Zurück blieb ein rotes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte und für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde. Ausbeute: 800 mg (Rohprodukt) (47%). Rotes Öl

24) Bis-(diethylamino)-diisopropylamino-cyclopropenylum-perchlorat
(93)

2.35 g 83 (7.5 mmol) wurden zusammen mit 10 g Diisopropylamin (99 mmol) im Autoklaven unter Rühren auf 120°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 20).

Ausbeute: 2.45 g (Rohprodukt) (84%). Rotes Öl

25) Dimethylamino-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylum-perchlorat
(94)

3.71 g 88 (10 mmol) und 5 g Dimethylamin (111 mmol) wurden im Autoklaven 1Stde. auf 85°C erhitzt. Die Aufarbeitung entspricht dem Versuch 20).

Ausbeute: 2.95 g (Rohprodukt) (78%). Rotes Öl

26) Pyrrolidino-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylum-perchlorat
(95)

3.71 g 88 (10 mmol) wurden in 10 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit insgesamt 2 g Pyrrolidin (28 mmol) versetzt. Nach Abklingen der

exothermen Reaktion wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Amin verdampft, in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, mit Ether ausgefällt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.1 g (77%). Farblose Kristalle, Schmp. 136-138°C

$C_{19}H_{36}N_3O_4Cl$	Ber.	C	56.21	H	8.94	N	10.35
(405.97)	Gef.	C	56.57	H	9.08	N	10.11

27) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Amino-cyclopropenylum-azide (102a-i)

Äquimolare Mengen Cyclopropenylum-perchlorat 101 und Kaliumazid (je 5 mmol) wurden in 30 ml Methanol über Nacht bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach Abtrennen des Kaliumperchlorats mittels Filtration wurde das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und zur vollständigen Abtrennung der anorganischen Bestandteile nochmals filtriert. Die nach Entfernen des Methylenchlorids rohen Cyclopropenylum-azide wurden durchwegs in 90-98% Ausbeuten erhalten und für die weiteren Umsetzungen nicht weiter gereinigt.

28) 1-(2.3-Diisopropylamino-cyclopropenyliden)-3-cyano-triazen (108)

3.71 g 88 (10 mmol), 0.81 g Kaliumazid (10 mmol) und 0.49 g Natriumcyanid (10 mmol) wurden in 50 ml Methanol 5 Stdn. kräftig gerührt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Methanols wurde in Essigester auf der Säule chromatographiert und anschließend aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.60 g (52%). Gelbe Blättchen, Schmp. 162-165°C

$C_{16}H_{28}N_6$	Ber.	C 63.13	H 9.27	N 27.61
(304.44)	Gef.	C 62.79	H 9.20	N 27.46

29) Bis-(diisopropylamino)-N-cyano-cyclopropenonimin (110)

608 mg 108 (2 mmol) wurden in 5 ml Toluol gelöst und einen Tag unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Toluol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und das Rohprodukt aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 405 mg (73%). Farblose Kristalle, Schmp. 165-168°C

$C_{16}H_{28}N_4$	Ber.	C 69.52	H 10.21	N 20.27
(276.43)	Gef.	C 68.85	H 10.17	N 20.18

30) 4.5.6-Tripyrrolidino-1.2.3-triazin (113a)

2.9 g 102a (10 mmol) wurden in 20 ml Toluol 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das dunkle Reaktionsprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Benzol/Essigester 1:1) und nachfolgendes Umkristallisieren aus Petrolether gereinigt.

Ausbeute: 1.65 g (62%). Blaßgelbe Blättchen, Schmp. 140-143°C

$C_{15}H_{24}N_6$	Ber.	C 62.47	H 8.38	N 29.14
(288.40)	Gef.	C 62.34	H 8.38	N 28.88

31) 4.5.6-Tris-(diethylamino)-1.2.3-triazin (113b)

Vorschrift analog zu 30)

Ansatz: 3.0 g 102b (10 mmol)

20 ml Toluol

Das ölige Rohprodukt wurde durch zweimaliges Chromatographieren (Laufmittel Ether) gereinigt.

Ausbeute: 1.6 g (54%). Rotes, zähes Öl, Sdp. 140-145°C/10⁻³Torr

$C_{15}H_{30}N_6$	Ber.	C	61.19	H	10.27	N	28.54
(294.45)	Gef.	C	60.88	H	10.18	N	28.25

32) 4.5.6-Tris-(diisopropylamino)-1.2.3-triazin (113c)

3.8 g 102c (10 mmol) wurden in 20 ml Toluol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Laufmittel Ether) wurde aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.6 g (68%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 91-93°C

$C_{21}H_{42}N_6$	Ber.	C	66.62	H	11.18	N	22.20
(378.61)	Gef.	C	66.42	H	11.12	N	22.14

33) 4.5-Bis-(diisopropylamino)-6-phenyl-1.2.3-triazin (114a)

3.6 g 102e (10 mmol) wurden in 20 ml Benzol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols wurde chromatographiert (Laufmittel Ether) und anschließend aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.0 g (85%). Gelbe Elättchen, Schmp. 96-98°C

$C_{21}H_{33}N_5$	Ber.	C	70.95	H	9.35	N	19.69
(355.52)	Gef.	C	71.30	H	9.31	N	19.48

34) 4.5-Bis-(diisopropylamino)-1.2.3-triazin (114b)

Vorschrift analog zu 33)

Ansatz: 2.8 g 102f (10 mmol)

20 ml Benzol

Ausbeute: 2.4 g (88%). Farblose Nadeln, Schmp. 97-100°C

$C_{15}H_{29}N_5$	Ber.	C	64.48	H	10.46	N	25.06
(279.34)	Gef.	C	64.61	H	10.18	N	24.65

35) 4.5-Bis-(diethylamino)-6-(tert.-butyl)-1.2.3-triazin (114c)

Vorschrift analog zu 33)

Ansatz: 2.8 g 102d (10 mmol)

20 ml Benzol

Ausbeute: 1.7 g (61%). Hellgelbe Blättchen, Schmp. 30-31°C

$C_{15}H_{29}N_5$	Ber.	C	64.48	H	10.46	N	25.06
(279.34)	Gef.	C	64.79	H	10.39	N	25.15

36) 5-Diisopropylamino-4.6-diphenyl-1.2.3-triazin (116a)

3.9 g 82a (10 mmol) und 0.81 g Kaliumazid (10 mmol) wurden in 20 ml Methanol 3 Stdn. kräftig gerührt. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Das Kaliumperchlorat wurde durch Filtrieren ab-

getrennt und das bereits sehr reine Produkt aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.2 g (96%). Gelbe Blättchen, Schmp. 186-188°C

$C_{21}H_{24}N_4$	Ber.	C 75.87	H 7.28	N 16.85
(332.45)	Gef.	C 76.12	H 7.44	N 17.03

37) 5-Diisopropylamino-4.6-di-(tert.-butyl)-1.2.3-triazin (116b)

Vorschrift analog zu 36)

Ansatz: 3.5 g 82b (10 mmol)

0.81 g Kaliumazid (10 mmol)

20 ml Methanol

Ausbeute: 2.75 g (95%). Gelbe Blättchen, Schmp. 71-72°C
(aus Petrolether)

$C_{17}H_{32}N_4$	Ber.	C 69.82	H 11.03	N 19.15
(292.47)	Gef.	C 69.58	H 10.78	N 18.90

38) 4.6-Eis-(diethylamino)-5-diisopropylamino-1.2.3-triazin (120)

3.22 g 102h (10 mmol) wurden 15 Stdn. in Toluol zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde zweimal chromatographiert (Laufmittel Ether und Eenzol/Essigester 2:1). Von dem roten Öl konnte auch nach nochmaliger dickschichtchromatographischer Reinigung (Laufmittel Methylenchlorid/Ether 1:1) keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

Ausbeute: 1.1 g (34%). Rot-gelbes Öl

39) 4-Dimethylamino-5.6-bis-(diisopropylamino)-1.2.3-triazin (121a)

Vorschrift analog zu 38)

Ansatz: 3.23 g 102g (10 mmol)

20 ml Toluol

Reinigung: zweimal chromatographiert (Laufmittel Ether)

Ausbeute: 1.9 g (58%). Rot-gelbes, zähes Öl

$C_{17}H_{34}N_6$	Ber.	C	63.31	H	10.63	N	26.06
(322.50)	Gef.	C	63.69	H	10.46	N	26.04

40) 4-Pyrrolidino-5.6-bis-(diisopropylamino)-1.2.3-triazin (121b)

Vorschrift analog zu 38)

Ansatz: 1.75 g 102i (5 mmol)

20 ml Toluol

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel Ether) wurde ölige Produkt PMR- und massenspektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 0.65 g (37%). Rot-gelbes Öl

41) 4.5.6-Tris-(dimethylamino)-pyridazin-carbonsäure-3-ethylester (124)

Die Lösung von 1.17 g 122 (5 mmol) in 20 ml Methylenchlorid wurde zur etherischen Lösung von 5.5 mmol Silberdiaoessigester, hergestellt aus 600 mg Diazoessigester und 615 mg Silber-1-oxid in 6 ml Ether, bei 0°C gegeben. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur 1 Stde. kräftig gerührt. Von den unlöslichen Anteilen wurde abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene gelbe Öl durch zweimaliges Chromatographieren (Laufmittel

Ether und Benzol/Essigester 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 840 mg (60%). Gelbes Öl

$C_{13}H_{23}N_5O_2$	Ber.	C	55.50	H	8.24	N	24.89
(281.35)	Gef.	C	55.41	H	8.21	N	23.75

42) 4.5.6-Trichlor-1.2.3-triazin (135)

In einem sorgfältig getrockneten und mit Stickstoff belüfteten Schlenk-
kolben wurden 5.34 g Tetrachlorcyclopropen 133 (30 mmol) und 3.80 g
Trimethylsilylazid (33 mmol) 8 Stdn. auf 85°C erhitzt. Beim an-
schließenden Abkühlen auf -15°C fielen nahezu farblose Kristalle aus,
die abgesaugt und aus Petrolether umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 2.2 g (40%). Farblose Nadeln, Schmp. 110-112°C

$C_3N_3Cl_3$	Ber.	C	19.54	H	0.00	N	22.78
(184.41)	Gef.	C	19.79	H	0.08	N	22.72

43) 4.5.6-Tribrom-1.2.3-triazin (140)

3.55 g Tetrabromcyclopropen 139 (10 mmol) und 1.26 g Trimethyl-
silylazid (11 mmol) wurden 3 Stdn. auf 85°C erhitzt. Beim Abkühlen
auf -15°C fielen aus dem Reaktionsgemisch gold-braune Elättchen
aus, die aus Chloroform/Benzol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 1.46 g (46%). Gold-gelbe Blättchen, Schmp. 204-206°C

$C_3N_3Br_3$	Ber.	C	11.34	H	0.00	N	13.22
(317.78)	Gef.	C	11.37	H	0.04	N	13.08

44) 1-Diisopropylamino-2-chlor-3,3-difluor-cyclopropen (144)

7.25 g 143 (50 mmol) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nun wurde die Lösung von 10.1 g Diisopropylamin (100 mmol) in 30 ml Methylenchlorid zugetropft und 1Stde. zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde 4 mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt und die Methylenchlorid-Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückgebliebene Öl einer Destillation unterworfen.

Ausbeute: 6.75 g (65%). Farbloses Öl, Sdp. 80-84°C/13 Torr

$C_9H_{14}N F_2Cl$	Ber.	C	51.55	H	6.73	N	6.68
(209.67)	Gef.	C	51.74	H	6.79	N	6.13

45) 4-Diisopropylamino-5,6-dichlor-1,2,3-triazin (145)

Zu 1.84 g 135 (10 mmol) in 20 ml Benzol wurde die Lösung von 4.0 g Diisopropylamin (40 mmol) in 10 ml Benzol getropft und die Mischung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols und des überschüssigen Diisopropylamins am Rotationsverdampfer wurde das ölige Rohprodukt in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, 2 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene rote Öl zeigte keine Neigung zur Kristallisation. Es wurde durch mehrfaches Säulenchromatographieren (Laufmittel Benzol, Ether) gereinigt. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Ausbeute: 1.0 g (40%). Rot-gelbes Öl

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 249

46) 4.6-Bis-(dimethylamino)-5-chlor-1.2.3-triazin (146a)

Zu 1.84 g 135 (10 mmol) in 30 ml Ether wurde ein zehnfacher Überschuß an 40% wässriger Dimethylaminlösung getropft und das Zweiphasensystem 30 Min. kräftig gerührt. Dann schüttelte man mit je 50 ml Wasser 3 mal aus, trocknete die etherische Phase über Natriumsulfat, zog das Lösungsmittel ab und kristallisierte aus Chloroform/Petrolether um.

Ausbeute: 1.6 g (79%). Kleine, farblose Nadeln, Schmp. 106-108°C

$C_7H_{12}N_5Cl$	Ber.	C	41.70	H	6.00	N	34.73
(201.65)	Gef.	C	42.00	H	6.18	N	34.67

47) 4.6-Dipyrrolidino-5-chlor-1.2.3-triazin (146b)

Vorschrift analog zu 46)

Ansatz: 1.84 g 135 (10 mmol) in 10 ml Ether

3.5 g Pyrrolidin (49 mmol) in 20 ml Ether

Ausbeute: 2.15 g (85%). Farblose Nadeln, Schmp. 155-158°C
(aus Methylenchlorid/Pentan)

$C_{11}H_{16}N_5Cl$	Ber.	C	52.07	H	6.36	N	27.60
(253.73)	Gef.	C	52.29	H	6.50	N	27.39

48) 4.6-Dimethoxy-5-chlor-1.2.3-triazin (147a)

460 mg Natrium (20 mmol) wurden in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung von 1.84 g 135 (10 mmol) in 10 ml Methanol wurde bei

Raumtemperatur zugetropft und anschließend 1 Stde. gerührt. Nach Abdampfen des Methanols wurde in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und aus Methylenchlorid/Pentan mehrmals umkristallisiert. Das Produkt war dann immer noch mit dem Triazin 148a verunreinigt. Ausbeute: 1.5 g (roh) (86%). Farblose Nadeln
Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 175

49) 4.6-Diphenoxi-5-chlor-1.2.3-triazin (147b)

1.84 g 135 (10 mmol), 1.88 g Phenol (20 mmol) und 4 g Triethylamin (36 mmol) wurden in 30 ml Methylenchlorid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit je 50 ml Wasser 2 mal ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigenamins wurde aus Methylenchlorid/Petrol-ether umkristallisiert.

Ausbeute: 2.2 g (73%). Farblose Nadeln, Schmp. 188-191°C

$C_{15}H_{10}N_3O_2Cl$	Ber.	C	60.11	H	3.36	N	14.02
(299.72)	Gef.	C	59.82	H	3.42	N	13.92

50) 4.5.6-Trimethoxi-1.2.3-triazin (148a)

Zur Lösung von 0.46 g Natrium (20 mmol) in 10 ml Methanol wurden 0.76 g 135 (4 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 Tag unter Rühren zum Sieden erhitzt und das gebildete Natriumchlorid durch Filtrieren abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produkt chromatographisch (Laufmittel Ether) gereinigt.

Ausbeute: 580 mg (84%). Farblose Nadeln, Schmp. 115-117°C

$C_6H_9N_3O_3$	Ber.	C	42.11	H	5.30	N	24.55
(171.16)	Gef.	C	42.19	H	5.35	N	24.69

51) 4.5.6-Trisethylthio-1.2.3-triazin (148b)

Zu 508 mg Natrium (22 mmol) in 5 ml Ether wurden sehr vorsichtig bei Raumtemperatur 4.2 g Ethylmercaptan (26 mmol) getropft. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden 700 mg 135 (3.8 mmol) in festen Portionen zugegeben und unter Umrühren über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 30 ml Ether verdünnt, 2 mal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und chromatographiert (Laufmittel Methylenchlorid). Das hierbei erhaltene, gelbe Produkt wurde aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 770 mg (78%). Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 40-43°C

$C_9H_{15}N_3S_3$	Ber.	C	41.35	H	5.78	N	16.07
(261.43)	Gef.	C	41.75	H	5.84	N	15.82

52) 4.6-Bis-(dimethylamino)-5-brom-1.2.3-triazin (152)

2.0 g 140 (6.3 mmol) wurden in 30 ml Ether gelöst und auf -30°C abgekühlt. In diese Lösung wurden 1.4 g Dimethylamin (31 mmol) kondensiert. Nachdem sich die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde 2 mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.35 g (88%). Blaßgelbe Blättchen, Schmp. 106-108°C

$C_7H_{12}N_5Br$	Ber.	C	34.16	H	4.91	N	28.45
(246.11)	Gef.	C	34.55	H	4.83	N	27.20

53) 4.6-Bis-(dimethylamino)-5-chlor-2H-1.2.3-triazinium-tetrafluoroborat (162)

200 mg 146a (1 mmol) wurden in 10 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 ml einer 0.1 molaren etherischen Tetrafluoroborwasserstoffsäure getropft. Das ausgefallene, gelbe Salz wurde abgefrittet und mit 10 ml Ether gewaschen.

Ausbeute: 250 mg (87%). Kleine, gelbe Nadeln, Schmp. 159-160°C

$C_7H_{13}N_5Cl F_4^B$	Ber.	C	29.05	H	4.53	N	24.19
(289.46)	Gef.	C	29.52	H	4.95	N	24.31

54) 1-Isopropyl-2.2-dimethyl-3H-4-diisopropylamino-5-diisopropylaminomethylen-2.5-dihydro-imidazolium-tetrafluoroborat (167)

Zur Lösung von 378 mg 113c (1 mmol) in 10 ml Ether wurden bei -78°C 10 ml einer 0.1 molaren etherischen Tetrafluoroborwasserstoffsäure langsam getropft. Das rote Reaktionsgemisch ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, wobei langsam ab -20°C eine Stickstoffentwicklung einsetzte. Der nach 2 Stdn. nur noch schwach rötlich gefärbte Niederschlag wurde abgefrittet und mit 5 ml Ether gewaschen.

Ausbeute: 410 mg (93%). Farblose Kristalle, Schmp. 112-118°C

$C_{21}H_{43}N_4F_4^B$	Ber.	C	57.53	H	9.89	N	12.77
(438.43)	Gef.	C	57.85	H	10.02	N	12.92

55) 1-Isopropyl-2,2-dimethyl-4-diisopropylamino-5-diisopropyl-aminomethylen-2,5-dihydro-imidazol (170)

200 mg 167 (0.46 mmol) wurden in 20 ml Ether gelöst und mit 10 ml 2 n Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Trocknung der Ether-Phase über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, das langsam auskristallisierte.

Ausbeute: 130 mg (81%). Farblose Nadelchen, Schmp. 60-63°C

$C_{21}H_{42}N_4$	Ber.	C	71.94	H	12.08	N	15.98
(350.60)	Gef.	C	72.24	H	12.42	N	15.73

56) 1-Isopropyl-2,2-dimethyl-3-methyl-4-diisopropylamino-5-diisopropylaminomethylen-2,5-dihydro-imidazolium-perchlorat (172)

350 mg 170 (1 mmol) und 5 g Methyljodid wurden bei Raumtemperatur 1 Tag stehen gelassen. Nun wurde in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 50 ml 5 n Perchlorsäure und anschließend zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 405 mg (88%). Farblose Nadeln, Schmp. 195-203°C

$C_{22}H_{45}N_4O_4Cl$	Ber.	C	56.82	H	9.75	N	12.05
(465.08)	Gef.	C	56.80	H	10.00	N	11.86

57) 2-Methyl-4,5,6-tripyrrolidino-1,2,3-triazinium-iodid (173a)

290 mg 113a (1 mmol) wurden in 5 g Methyljodid gelöst und 1 Tag

bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde das überschüssige Methyljodid destillativ entfernt und der zurückgebliebene Kristallbrei aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 350 mg (80%). Orange Nadeln, Schmp. 126-128°C

$C_{16}H_{27}N_6J$	Ber.	C	42.66	H	6.32	N	19.53
(430.30)	Gef.	C	42.25	H	6.34	N	19.39

58) 2-Methyl-4.5.6-tris-(diisopropylamino)-1.2.3-triazinium-perchlorat (173b)

Vorschrift analog zu 57)

Ansatz: 378 mg 113c (1 mmol)

5 g Methyljodid (35 mmol)

Zur Überführung in das Perchlorat wurde in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 50 ml 2n Perchlorsäure und anschließend mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (65%). Karminrote Nadelchen, Schmp. 236-239°C
(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_{22}H_{45}N_6O_4Cl$	Ber.	C	53.59	H	9.20	N	17.04
(493.10)	Gef.	C	53.47	H	9.31	N	16.93

59) 2-Methyl-4.6-bis-(diethylamino)-5-diisopropylamino-1.2.3-triazinium-jodid (173c)

Vorschrift analog zu 57)

Ansatz: 322 mg 120 (1 mmol)

5 g Methyljodid (35 mmol)

Ausbeute: 345 mg (74%). Rote Nadeln, Schmp. 147-149°C
(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_{18}H_{37}N_6J$	Ber.	C	46.55	H	8.03	N	18.09
(464.41)	Gef.	C	46.45	H	8.02	N	18.31

60) 2-Methyl-4,6-bis-(dimethylamino)-5-chlor-1.2.3-triazinium-perchlorat (173d)

Vorschrift analog zu 57)

Ansatz: 201 mg 146a (1 mmol)

5 g Methyljodid (35 mmol)

Zur Überführung ins Perchlorat wurde wie bei 58) vorgegangen.

Ausbeute: 261 mg (87%). Goldgelbe Blättchen, Schmp. 151-154°C
(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_8H_{15}N_5O_4Cl_2$	Ber.	C	30.39	H	4.78	N	22.15
(316.15)	Gef.	C	30.18	H	4.81	N	20.76

61) 2-Methyl-4,5-bis-(diisopropylamino)-1.2.3-triazinium-jodid (174e)

Vorschrift analog zu 57)

Ansatz: 280 mg 114b (1 mmol)

5 g Methyljodid (35 mmol)

Ausbeute: 380 mg (90%). Gelbe Nadeln, Schmp. 198-201°C
(aus Methylenchlorid/Ether)

$C_{16}H_{32}N_5J$	Ber.	C	45.61	H	7.65	N	16.62
(421.36)	Gef.	C	45.56	H	7.76	N	16.98

62) 2-Methyl-4,6-bis-(dimethylamino)-5-dicyanomethylen-2,5-dihydro-1.2.3-triazin (176)

Zur Lösung von 200 mg 173d (0.64 mmol) in 10 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander 70 mg Malo-dinitril (1.05 mmol) in 10 ml Methylenchlorid und 0.5 g Triethylamin (4.95 mmol) getropft. Dabei nahm die Reaktionsmischung eine rote Farbe an. Nach 1 Stde. wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Amin am Rotationsverdampfer entfernt, in wenig Methylenchlorid aufgenommen und chromatographiert (Laufmittel Ether). Das dabei erhaltene Produkt wurde aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 130 mg (83%). Rote Blättchen, Schmp. 184-187°C

$C_{11}H_{15}N_7$	Ber.	C	53.86	H	6.16	N	39.97
(245.29)	Gef.	C	53.89	H	6.30	N	40.00

63) (4.6-Diphenyl-5-diisopropylamino-1.2.3-triazinio-2-)bis-(diethyl-amino)-cyclopropenylium-di-perchlorat (177a)

332 mg 116a (1 mmol) und 630 mg 83 (2 mmol) wurden getrennt in jeweils 10 ml Methylenchlorid gelöst. Bei der Vereinigung der beiden Lösungen trat sofort eine Orange-färbung auf. Nach einem Tag wurde vorsichtig Ether bis zur ersten Trübung zugetropft und langsam auf 0°C abgekühlt. Dabei fielen orange-rote Kristalle aus, die nochmals in der angegebenen Weise aus Methylenchlorid ausgefällt wurden.

Ausbeute: 530 mg (67%). Orange-rote Stäbchen, Schmp. 207-210°C
(enthalten 1 Äquivalent Methylenchlorid)

$C_{33}H_{46}N_6Cl_4O_8$	Ber.	C	49.76	H	5.82	N	10.55
(796.58)	Gef.	C	50.30	H	5.80	N	10.80

64) (4.5.6-Trisdimethylamino-1.2.3-triazinio-2-)bis-(diisopropyl-amino)-cyclopropenylium-di-perchlorat (177b)

Vorschrift analog zu 63)

Ansatz: 210 mg 100 (1 mmol)

742 mg 88 (2 mmol)

Ausbeute: 530 mg (73%). Rot-violette Tafeln, Schmp. 217-219°C
(enthalten 1 Äquivalent Methylenchlorid)

$C_{25}H_{48}N_8Cl_4O_8$	Ber.	C	41.11	H	6.62	N	15.34
(730.52)	Gef.	C	41.34	H	6.58	N	15.70

65) (4.6-diphenyl-5-oxo-2.5-dihydro-1.2.3-triazinyl-2-)bis-(diethyl-amino)-cyclopropenylium-perchlorat (178a)

400 mg 177a (0.5 mmol) wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 1.5 ml Wasser wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Wasser wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die Methylenchlorid-Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 213 mg (81%). Kleine, gelbe Elättchen, Schmp. 222-225°C

$C_{26}H_{30}N_5O_5Cl$	Ber.	C	59.14	H	5.73	N	13.26
(528.01)	Gef.	C	59.16	H	5.72	N	12.98

66) (4.6-Eisdimethylamino-5-oxo-2.5-dihydro-1.2.3-triazinyl-2-)-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (178b)

Vorschrift analog zu 65)

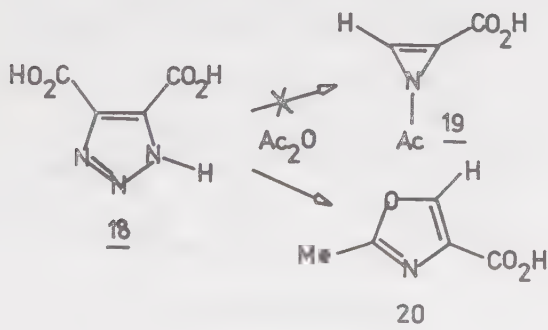
Herstellung aus 146a siehe 73).

1. Versuche zur Stabilisierung von 1H-Azirinen

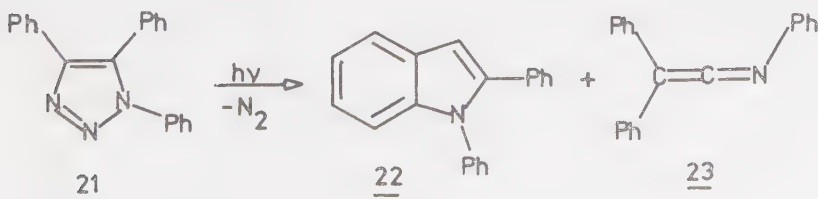
1.1. Allgemeines

1.1.1. Bisherige Synthesversuche

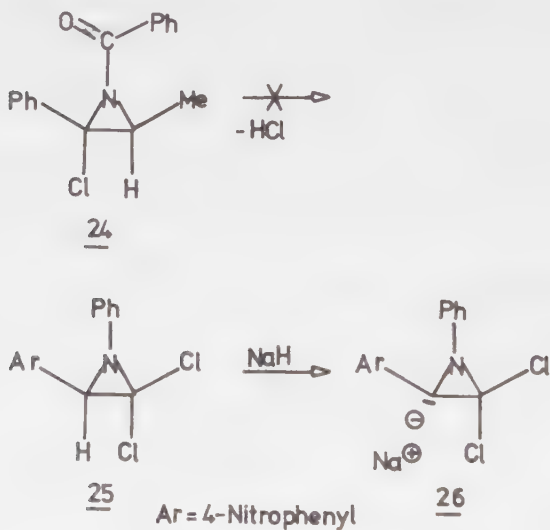
Während die 2H-Azirine seit den Arbeiten von Neber und Burgard ²⁸⁾ und vor allem seit denen von Smolinsky ²⁹⁾ (2H-Azirine aus Vinylaziden) fester Bestandteil der präparativen organischen Chemie sind, ist es bis heute nicht gelungen, ein 1H-Azirin in Substanz zu isolieren. Zwar veröffentlichten japanische Autoren ³⁰⁾ die Herstellung der Verbindung 19 aus dem Triazol 18, Rees und Mitarbeiter ³¹⁾ konnten jedoch zeigen, daß bei dieser Reaktion das Oxazol 20 gebildet wird.



Die Photolyse des Triazols 21 liefert ebenfalls kein 1H-Azirin, sondern das Indol 22 und das Ketenimin 23 ³²⁾.



Zwei weitere Versuche ausgehend von Aziridinen mißlingen ebenfalls. Fowler und Hassner³³⁾ versuchten die Umsetzung des N-Benzoyl-aziridins 24 mit verschiedenen Basen ohne Erfolg. Rubottom und Stevenson³⁴⁾ erhielten aus dem Dichloraziridin 25 und Natriumhydrid das Anion 26, dessen Reaktion mit Silberperchlorat zu einer grünen paramagnetischen Lösung führte, die nicht näher untersucht wurde.



Eine weitere Möglichkeit, 1H-Azirine zu synthetisieren, stellt die Addition von Nitrenen an Acetylene dar. Bei der Reaktion des Phtalimidonitrens 27 mit Acetylenen konnten 2H-Azirine 28 erhalten werden³⁵⁾. Es liegt nahe, 1H-Azirine als Zwischenstufen anzunehmen.

71) 1.1.3.3-Tetraethoxycarbonyl-2-(4.5.6-trisdimethylamino-1.2.3-triazinio-2-)propenid (184)

210 mg 100 (1 mmol) wurden in 10 ml Ether gelöst. Nach Abkühlen auf -78°C wurde die Lösung von 325 mg des Allens 183 (1 mmol) in 7 ml Ether zugetropft. Ein rostroter Niederschlag fiel aus, der nach Trocknung im Vakuum bereits analysenrein war.

Ausbeute: 450 mg (83%). Rostrote Stäbchen, Schmp. $124-127^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8$	Ber.	C	53.52	H	7.11	N	15.60
(538.59)	Gef.	C	53.43	H	7.21	N	15.27

72) 2-(1-Diethylamino-2-chlor-2-phenyl-vinyl)-4.5.6-tris-(dimethyl-amino)-1.2.3-triazinium-chlorid (186)

Zur Lösung von 650 mg 185 (2.67 mmol) in 5 ml Ether wurde die Lösung von 560 mg 100 (2.67 mmol) in 10 ml Ether unter Rühren bei Raumtemperatur getropft. Dabei fiel ein roter, zum Teil öliges Niederschlag aus, der säulenchromatographisch (Laufmittel Chloroform/Methanol 8:2) gereinigt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 860 mg (58%). Rote Blättchen, Schmp. $89-95^{\circ}\text{C}$

(enthalten 1 Äquivalent Methylenchlorid)

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{Cl}_4$	Ber.	C	48.99	H	6.54	N	18.17
(539.37)	Gef.	C	49.18	H	7.26	N	17.89

73) (4.6-Eisdimethylamino-5-oxo-2.5-dihydro-1.2.3-triazinyl-2-)
bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylum-perchlorat (178b)

200 mg 146a (1 mmol) und 742 mg 88 (2 mmol) wurden zusammen mit einigen Tropfen Wasser in 10 ml Methylenchlorid einen Tag zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog Versuch 65).
Ausbeute: 350 mg (67%).

74) Photolyse von 113c

378 mg (1 mmol) 113c wurden in 180 ml Tetrahydrofuran gelöst, auf -80°C abgekühlt und 2 Stdn. in einem Quarzdewargefäß photolysiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels zeigte das IR-Spektrum des roten Öls intensive Banden bei 2210 cm^{-1} (Nitril) und bei 2130 cm^{-1} (Azetylen). Dickschichtchromatographisch (Laufmittel Ether) konnte ein blaßgelbes Öl abgetrennt werden.

Ausbeute: 65 mg (18%). Blaßgelbes Öl

Molekulargewicht (massenspektroskopisch): 378

PMR-Spektrum (δ): 1.05 (12H, d) 1.38 (12H, d) 1.41 (12H, d)
4.15 (6H, m)

D. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Eine neue Carbenreaktion wurde bei der Photolyse eines N-Tosyl-diazomalonest-er-amidins (42a) gefunden: die intramolekulare Sauerstoffübertragung aus einer SO_2 -Gruppe liefert ein Mesoxalsäurederivat (54).
- 2) Das durch photochemische Stickstoffabspaltung aus einem N-Tosyl-diazopropionsäureamidin (58) gebildete Carben (59) stabilisiert sich durch 1.2-H-Verschiebung unter Bildung eines Acrylsäureamidins.
- 3) Die Photolyse akzeptorsubstituierter Triazole (63, 65, 66) liefert Indole (70, 73, 75). 1H-Azirine als Zwischenstufen dieser Reaktion sind wenig wahrscheinlich. Dies wird im besonderen durch die Photolyse des 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-4-ethyl-ester-5-methylesters (65) gezeigt, bei der nur das Indol (73) entsteht.
- 4) Eine einfache Synthese für Monoamino-cyclopropenylium-perchlorat (82) wurde in der Umsetzung der Cyclopropenondichloride (81) mit Diisopropylamin gefunden.
- 5) Die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Diethylamin liefert im Gegensatz zu Literaturangaben hauptsächlich das Tris-(diethylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (84).
- 6) Das Tris-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (85b) wurde erstmals durch Erhitzen von Tetrachlorcyclopropen mit Diisopropylamin im Autoklaven auf 150°C erhalten.
- 7) Gemischt substituierte Tris-(dialkylamino)-cyclopropenyliumsalze (93, 94, 95) sind durch Umsetzung von Chlor-bis-(dialkylamino)-cyclopropenylium-perchloraten (83, 88) mit sek. Aminen erhalten worden.
- 8) Die Reduktion des Chlor-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorats (88) mit Triphenylphosphin und Wasser, bei der das Bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (89) entsteht,

entspricht formal der Reaktion eines Cyclopropenylanions mit Wasser.

- 9) Diamino- und Triamino-cyclopropenylium-perchlorate lassen sich durch Umsetzung mit Kaliumazid in Methanol in nahezu quantitativen Ausbeuten in die entsprechenden Azide (102) überführen, die beim Erhitzen in 1.2.3-Triazine (113, 114, 120, 121) umgewandelt werden können.
- 10) Aus dem Chlor-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylium-perchlorat und Kaliumazid entsteht überraschender Weise ein N-Cyan-triazin (108), dessen Thermolyse ein N-Cyan-cyclopropenonimin (110) ergibt.
- 11) Aus Monoamino-cyclopropenylium-perchloraten (82) entstehen mit Kaliumazid schon bei Raumtemperatur 1.2.3-Triazine (116).
- 12) Das Trichlor-1.2.3-triazin (135) und das Tribrom-1.2.3-triazin (140) sind aus Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-cyclopropen durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid erstmals synthetisiert worden.
- 13) 1.2.3-Triazine reagieren, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit Elektrophilen in 2-Position. Mit dem Tetraethoxiallen entsteht nach dem selben Schema ein stabiler Dipol (184).
- 14) Aus 2-Acyl-triaziniumsalzen (177, 179, 180) entstehen bei der Hydrolyse Triazinonderivate (178, 181, 182).
- 15) Das 1-Diisopropylamino-2-chlor-3.3-difluor-cyclopropen (144) stellt den ersten Vertreter eines dreigliedrigen cyclischen Enamins dar.

E. LITERATURÜBERSICHT

- 1) E. Hückel
Z. Physik 70, 204 (1931)
- 2) R. Breslow, J. Brown, J.J. Gajewski
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4383 (1967)
- 3) A. Kekule
Liebigs Ann. Chem. 162, 77 (1872)
- 4) C.Y. Lin, A. Krantz
Chem. Commun. 1972, 1111
- 5) O.L. Chapmann, C.L. McIntosh, J. Pacansky
J. Amer. Chem. Soc. 95, 615 (1973)
- 6) O.L. Chapmann, D. DeLaCruz, R. Roth, J. Pacansky
J. Amer. Chem. Soc. 95, 1337 (1973)
- 7) A. Krantz, C.Y. Lin, M.D. Newton
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2744 (1973)
- 8) G. Maier, U. Mende
Tetrahedron Lett. 1969, 3155
- 9) A. Krebs, H. Kimling
Angew. Chem. 84, 952 (1972)
- 10) G. Maier, A. Alzerreca
Angew. Chem. 85, 1056 (1973)
- 11) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona
J. Amer. Chem. Soc. 95, 8481 (1973)
- 12) R. Criegee, G. Schröder
Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959)
- 13) G.F. Emerson, L. Watts, R. Pettit
J. Amer. Chem. Soc. 87, 131 (1965)

- 14) W.C. Lothrop
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1187 (1941)
- 15) H. Straub
Tetrahedron Lett. 1976, 3513
- 16) O.L. Chapmann
J. Amer. Chem. Soc. 98, 261 (1976)
- 17) M.P. Cava, B. Hwang, J.P. VanMeter
J. Amer. Chem. Soc. 85, 4032 (1963)
- 18) R. Gompper, G. Seybold
Angew. Chem. 80, 804 (1968)
- 19) M. Neuenschwander, A. Niederhauser
Chimia 22, 491 (1968)
- 20) M. Neuenschwander, A. Niederhauser
Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970)
- 21) R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold
Angew. Chem. 87, 711 (1975)
- 22) B.M. Adger, M. Keating, C.W. Rees, R.C. Storr
Chem. Commun. 1973, 19
- 23) G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper
Angew. Chem. 85, 918 (1973)
- 24) R. Hoffmann
Chem. Commun. 1969, 240
- 25) H.U. Wagner
Angew. Chem. 85, 920 (1973)
- 26) B.A. Hess, L.J. Schaad
J. Org. Chem. 41, 3058 (1976)

- 27) M.J.S. Dewar, C.A. Ramsden
Chem. Commun. 1973, 688
- 28) P.W. Neber, A. Burgard
Liebigs Ann. 493, 281 (1932)
- 29) G. Smolinsky
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4483 (1961)
- 30) S. Yamada, T. Mizoguchi, A. Ayata
J. Pharm. Soc. Japan 77, 452 (1957)
- 31) D.J. Anderson, T.L. Gilchrist, C.W. Rees
Chem. Commun. 1969, 147 (siehe Fußnote)
- 32) E.M. Burgess, R. Carithers, L. McCullagh
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1923 (1968)
- 33) F.W. Fowler, A. Hassner
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2875 (1968)
- 34) G.M. Rubottom, G.R. Stevenson
Tetrahedron Lett. 1972, 3591
- 35) D.J. Anderson, T.L. Gilchrist, C.W. Rees
Chem. Commun. 1969, 147
- 36) T.L. Gilchrist, G.E. Gymer, C.W. Rees
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 1
- 37) T.L. Gilchrist, C.W. Rees, C. Thomas
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 8
- 38) M.E. Hermes, F.D. Marsh
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4760 (1967)
- 39) C. Thetaz, C. Wentrup
J. Amer. Chem. Soc. 98, 1258 (1976)

- 40) J. Ficini, C. Barbara
Bull.Soc.Chim.France 1965, 2787
- 41) G. Himbert, D. Frank, M. Regitz
Chem.Ber. 109, 370 (1976)
- 42) G. Smolinsky
J.Org.Chem. 27, 3557 (1962)
- 43) D.R. Arnold, R.W. Humphreys, W.J. Leigh, G.E. Palmer
J.Amer.Chem.Soc. 98, 6225 (1976)
- 44) E. Oeser
persönliche Mitteilung
- 45) G. Lohaus
Tetrahedron Lett. 1970, 127
- 46) M. Regitz
persönliche Mitteilung
- 47) M. Regitz, G. Himbert
Tetrahedron Lett. 1970, 2823
- 48) B.M. Jennings, M.T.H. Liu
J.Amer.Chem.Soc. 98, 6416 (1976)
- 49) R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius, G. Szeimies
Chem.Ber. 98, 4014 (1965)
- 50) N.E. Alexandru, E.D. Micromastoras
Tetrahedron Lett. 1968, 231
- 51) A. Michael
J.prakt.Chem. 48, 94 (1893)
- 52) W. Wislicenus, A. Endres
Liebigs Ann. 321, 377 (1902)

- 53) W. Adam, J.C. Liu, O. Rodriguez
J.Org.Chem. 38, 2269 (1973)
- 54) K. Burger, J. Albanbauer, M. Eggersdorfer
Angew.Chem. 87, 816 (1975)
- 55) J.W. Lown, M.H. Akhtar
Chem.Comm. 1972, 829
- 56) S.J. Chen, F.W. Fowler
J.Org.Chem. 36, 4025 (1971)
- 57) R.R. Schmidt, M. Dimmler, P. Hemmerich
Chem.Ber. 109, 2395 (1976)
- 58) O.S. Wolfbeis
Synthesis 1977, 136
- 59) R.A. Sulzbach, A.F.M. Iqbal
Angew.Chem. 83, 145 (1971)
- 60) O. Diels, J. Reese
Liebigs Ann. 511, 168 (1934)
- 61) R. Breslow
J.Amer.Chem.Soc. 79, 5318 (1957)
- 62) R. Breslow, J.T. Groves, G. Ryan
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5048 (1967)
- 63) R. Breslow, H. Höver, H.W. Chang
J.Amer.Chem.Soc. 84, 3168 (1962)
- 64) J. Ciabattini, E.C. Nathan
J.Amer.Chem.Soc. 90, 4495 (1968)
- 65) S.W. Tobey, R. West
Tetrahedron Lett. 1963, 1179

- 66) S.W. Tobey, R. West
J. Amer. Chem. Soc. 86, 1459 (1964)
- 67) Z. Yoshida, Y. Tamara
J. Amer. Chem. Soc. 93, 2573 (1971)
- 68) R. Gompper, U. Jersak
Tetrahedron Lett. 1973, 3409
- 69) E. V. Dehmlow
Angew. Chem. 86, 203 (1974)
- 70) R. West
J. Amer. Chem. Soc. 98, 3641 (1976)
- 71) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1320 (1965)
- 72) W.C. Perkins, D.H. Wadsworth
Synthesis 1972, 205
- 73) R. Breslow, J. Posner, A. Krebs
J. Amer. Chem. Soc. 85, 234 (1963)
- 74) J. Ciabattoni, E.C. Nathan
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4766 (1969)
- 75) R. Weiß
persönliche Mitteilung
- 76) M.T. Wu, D. Taub, A.A. Patchett
Tetrahedron Lett. 1976, 2405
- 77) H. Gilman, F.W. Moore, O. Baine
J. Amer. Chem. Soc. 63, 2479 (1941)
- 78) K. Priesner
persönliche Mitteilung

- 79) E. A. Chandros, G. Smolinsky
Tetrahedron Lett. 1960, 19
- 80) J. A. Montgomery, H. J. Thomas
J. Med. Chem. 15, 182 (1972)
- 81) G. L. Closs, A. M. Harrison
J. Org. Chem. 37, 1051 (1972)
- 82) H. Neunhoeffer, H. D. Vötter, H. Ohl
Chem. Ber. 105, 3695 (1972)
- 83) T. Eicher, R. Graf
Z. Naturforsch. 28b, 535 (1973)
- 84) U. Jersak
Dissertation Universität München 1974
- 85) H. Balli, D. Schelz
Helv. Chim. Acta 53, 1903 (1970)
- 86) M. DePoortere, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez
Angew. Chem. 86, 272 (1974)
- 87) L. A. Paquette, T. L. Barton, N. Horton
Tetrahedron Lett. 1967, 5039
- 88) R. Gompper, A. Studener, W. Elser
Tetrahedron Lett. 1968, 1019
- 89) W. Reiser
persönliche Mitteilung
- 90) R. Curci, V. Lucchini
Tetrahedron Lett. 1972, 3293
- 91) U. Schöllkopf, N. Rieber
Chem. Ber. 102, 488 (1969)

- 92) R. Huisgen
Angew.Chem. 75, 742 (1963)
- 93) H.M. Cohen
J.Het.Chem. 4, 130 (1967)
- 94) L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter
Chem.Ber. 96, 2750 (1963)
- 95) H.R. Kricheldorf, E. Leppert
Synthesis 1976, 329
- 96) P. Kempcke
Dissertation Universität München 1977
- 97) E. Eartmann
persönliche Mitteilung
- 98) S.W. Tobey, R. West
J.Amer.Chem.Soc. 88, 2481 (1966)
- 99) J.S. Chickos, E. Patton, R. West
J.Org.Chem. 39, 1647 (1974)
- 100) J. Sepiol, R.L. Soulen
J.Org.Chem. 40, 3791 (1975)
- 101) A. Piskala, F. Sorm
Collect.Czech.Chem.Comm. 41, 465 (1976)
- 102) D.E. Ames, C.J.A. Byrne
J.Chem.Soc.Perkin Trans.I 1976, 592
- 103) G.J.M. VanDerKerk, J.G. Noltes, J.G.H. Suijten
J.Appl.Chem. 7, 366 (1937)
- 104) C. Grundmann, E. Beyer
J.Amer.Chem.Soc. 76, 1948 (1954)

- 105) H. Neunhoeffer, H. Vötter, M. Gais-Mutterer
Tetrahedron Lett. 1973, 219
- 106) H.N.E. Stevens, M.F.G. Stevens
J.Chem.Soc.(London) C 1970, 2289
- 107) H.A. Staab
Einführung in die theoretische organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
- 108) U. Wolf
persönliche Mitteilung
- 109) A.J. Speciale, L.R. Smith
J.Amer.Chem.Soc. 84, 1868 (1962)
- 110) G.Maier, U. Schäfer
Tetrahedron Lett. 1977, 1053
- 111) A. Krantz, B. Hoppe
J.Amer.Chem.Soc. 97, 6590 (1975)
- 112) C.W. Rees
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 411
- 113) O. Buchardt
Photochemistry of Heterocyclic Compounds
(Wiley-Interscience New York 1976)
- 114) W. Bunge
Houben-Weyl-Müller "Methoden der organischen Chemie" Bd.I/2
G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1959
- 115) A. Weisberger, E.S. Proskauer
Organic Solvents, Interscience Publishers, New York, 1955

Lebenslauf

Am 19. Februar 1949 wurde ich in Jenesien bei Bozen geboren. Meine Eltern sind Alois Schönafinger und seine Ehefrau Filomena, geb. Wieser.

In meinem Geburtsort besuchte ich von 1956 bis 1961 die Volksschule. Im Oktober 1961 trat ich dann in das staatliche humanistische Gymnasium in Bozen ein, wo ich im Juli 1969 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im September 1971 die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1973 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Danach begann ich unter Anleitung von Prof. Dr. R. Gompper mit der Anfertigung der Diplom- und der Doktorarbeit.

Vom Mai 1974 bis Oktober 1974 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft tätig; seit November 1974 verwalte ich eine wissenschaftliche Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie der Universität München.

